

**Darstellung, Ir-spektroskopische Untersuchungen und
katalytische Eigenschaften von
Übergangsmetall-Komplexen mit
polymeren und optisch aktiven Liganden**

Hartmut Menzel

1977



Digitized by the Internet Archive
in 2026

Darstellung, Ir-spektroskopische Untersuchungen und
katalytische Eigenschaften von Übergangsmetall-Kom-
plexen mit polymeren und optisch aktiven Liganden

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung des Doktorgrades
des
Fachbereichs Chemie und Pharmazie
der
Ludwig Maximilians-Universität
München



vorgelegt von
Hartmut Menzel
aus
München

1977



1. Referent Prof. Dr. W. Beck

2. Referent Prof. Dr. H. Nöth

Tag der mündlichen Prüfung: 1. August 1977

DISSERTATIONS- UND FOTODRUCK FRANK oHG
8 München 2, Gabelsbergerstraße 15, Tel. 2 8 0 9 0 9 0

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Mai 1973 bis Juni 1977 im Institut für Anorganische Chemie der Universität München unter der Leitung von

Herrn Professor Dr. Wolfgang Beck

durchgeführt. Meinem Lehrer danke ich herzlich für seine Anregungen, seinen Rat und sein stetes Interesse am Fortgang dieser Arbeit.

MEINEN ELTERN

Allgemeiner Teil

1	Darstellung von Metallocarbonylkomplexen mit polymeren Liganden und ihre Verwendung in der Katalyse	1
1	Einleitung	1
2	Darstellung und Charakterisierung der Komplexe und ihre Anwendung in der Katalyse	3
2.1	Einführung	3
2.2	Merrifield-Harz als Träger	13
2.2.1	Metallkomplexe mit "polymerem Diphenylbenzylphosphin" (DPBP)	13
	a) Darstellung des polymeren Trägers	13
	b) Komplexe mit monomeren und dimeren Metallocarbonylen	13
	c) Verbindungen durch Reaktion mit Metallocarbonyl-aromatenkomplexen	19
	d) Umsetzung mit Cobaltcarbonylhydrid	20
	e) Verbindungen durch Reaktion mit Metallocarbonyl-halogeniden	21
	f) Anwendung in der Katalyse	21
2.2.2	Metallocarbonylkomplexe mit polymerem Isonitril	23
2.2.2.1	Darstellung der Liganden	23
2.2.2.2	Komplexe mit Metallocarbonylverbindungen	25
	a) Umsetzung mit benähen Metallocarbonylen	25
	b) Umsetzung mit Aromatenkomplexen	29
	c) Umsetzung mit Metallocarbonylhalogeniden	29
2.2.2.3	Katalyseversuche	30
2.2.3	Heterogenisierte Metallocarbonylclusterverbindungen	32
2.2.4	Polymere Verbindungen durch Alkylierung am Metall	38
2.2.5	Polymere Verbindungen durch Reaktion des Polymeren am koordinierten Liganden	39

	Seite
a) Isonitrile durch Alkylierung von Cyanokomplexen	39
b) Carboxamidokomplexe durch Reaktion des "polymeren Amins" am koordinierten Kohlenmonoxid	40
2.2.6 Polymere mit optisch aktiven funktionellen Gruppen als Liganden	41
2.3 Polyaminosäuren als Träger	49
2.4 Aerosil als Träger	51
II Metallkomplexe mit chiralen Liganden in der homoge- nen Katalyse	53
1 L-(-)-2,3-O-Isopropyliden-2,3-dihydroxy-1,4-diamino- butan als chiraler Ligand	57
2 Phosphinhaltige Terpenderivate als optisch aktive Li- ganden	59
Experimenteller Teil	
Allgemeine Vorbemerkungen	62
1 Arbeitsmethodik	62
2 Physikalische Messungen	62
I Reaktionen mit polymeren Liganden	62
1 Beschreibung des verwendeten Trägermaterials	62
2 Darstellung der Komplexe mit DPBP	63
2.1 Darstellung von DPBP	64
2.2 Darstellung der Komplexe	64
2.2.1 Umsetzung mit binären Metallcarbonylen	64
2.2.2 Umsetzung mit Aromatenkomplexen	66
2.2.3 Umsetzung mit Cobaltcarbonylhydrid	67

2.2.4	Umsetzung mit Metallcarbonylhalogeniden	67
2.2.5	Katalyseversuche	69
3	Komplexe mit den "polymeren Isonitrilen"	70
3.1	Darstellung der Liganden	70
3.1.1	Darstellung von IN1	70
3.1.2	Darstellung von IN2	70
3.2	Darstellung der Komplexe	71
3.2.1	Umsetzung mit binären Metallcarbonylen	71
3.2.2	Umsetzung mit Aromatenkomplexen	73
3.2.3	Umsetzung mit Metallcarbonylhalogeniden	73
3.3	Katalyseversuche	74
3.3.1	Umsetzung von Äthylen und Acetylderivaten mit dem Produkt aus $\text{Ni}(\text{CO})_4$ und "polymeren Isonitrilen"	74
3.3.2	Hydrierung und Hydroformylierung mit dem Produkt aus $\text{Rh}_2(\text{CO})_4\text{Cl}_2$ und IN1	75
3.3.3	Hydroformylierung mit dem Produkt aus $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ und IN2 ...	75
4	Heterogenisierte Clusterverbindungen	75
4.1	Darstellung der Komplexe	75
4.2	Katalyseversuche	76
5	Polymere Verbindungen durch Alkylierung	78
6	Polymere Verbindungen durch Reaktion des Polymeren am koordinierten Liganden	79
6.1	Alkylierung von Cyanokomplexen	79
6.2	Umsetzung von "polymerem Benzylamin" mit kationischen Carbonylverbindungen	81
7	Polymere mit optisch aktiven funktionellen Gruppen als Liganden	82
7.1	"Polymeres Diop"	82
7.2	"Polymeres Phosphit"	82

7.3	"Polymeres [Benzyl-(1-phenyläthyl)-amino]-diphenylphosphin"	84
7.4	Umsetzungen mit polymer gebundenem 2,3-0-Isopropyliden-2,3-dihydroxy-1,4-diaminobutan	85
8	Umsetzungen mit Poly-L-Lysin	87
9	Umsetzungen mit Aerosil	87
9.1	Darstellung des funktionalisierten Aerosils	87
9.2	Reaktionen des funktionalisierten Polymeren mit Metallcarbonylverbindungen	88
II	Reaktionen mit optisch aktiven Liganden	
1	Reaktionen mit 2,3-0-Isopropyliden-2,3-dihydroxy-1,4-diaminobutan als chiralem Liganden	91
1.1	Darstellung von 2,3-0-Isopropyliden-2,3-dihydroxy-1,4-diaminobutan	91
1.2	Umsetzungen mit Rhodium-I-Verbindungen	92
1.3	Katalyseversuche	93
2	Phosphinhaltige Terpenderivate als optisch aktive Liganden	95
2.1	Darstellung und Reaktionen von 1,2,2-Trimethyl-1,3-bis-(diphenylphosphinomethyl)cyclopentan	95
2.2	Darstellung von 1,2-Bis[(N-diphenylphosphino)(-)-nopinyl-amino]äthan	96
2.3	Darstellung von N,N'-Bis(3-methylpinan-(11)-yl)-N,N'-bis-(diphenylphosphino)-diaminoäthan	97
2.4	Hydrierung von α -Acetamidozimtsäure und Atropasäure	97
2.5	Hydroformylierung von α -Methylstyrol	98
	Literaturverzeichnis	99
	Zusammenfassung	103

ALLGEMEINER TEIL

I Darstellung von Metallocarbonylkomplexen mit polymeren Liganden und ihre Verwendung in der Katalyse

1. Einleitung

Katalysatoren werden im allgemeinen in zwei Klassen eingeteilt: in "homogene" und "heterogene" oder "Oberflächen-Katalysatoren". Im ersten Fall läuft die Reaktion in einem Einphasensystem ab, der Katalysator bildet reaktive Zwischenstufen mit dem Substrat, im zweiten an einer Phasengrenzfläche über Adsorption der Reaktanden an bestimmten Stellen der Katalysatoroberfläche. Beide Typen besitzen Vor- und Nachteile. Heterogene Katalysatoren erreichen eine höhere Lebensdauer und sind verfahrenstechnisch besser zu handhaben. Ihre Abtrennung aus dem Reaktionsgemisch kann z.B. auf einfachem Wege durch Filtration, Zentrifugieren oder Dekantieren erfolgen. Homogene Katalysatoren zeichnen sich dagegen durch eine größere Selektivität und Aktivität aus, man kommt mit geringeren Mengen des Katalysators aus und erhält weniger Nebenprodukte. Zudem läßt sich durch die Veränderung ihrer Elektronenstruktur und sterischen Umgebung, was bei Übergangsmetallkomplexen meist auf einfache Art und Weise durch Variation der Liganden möglich ist, die katalysierte Reaktion in Richtung auf ein bestimmtes Produkt lenken. So erhält man z.B. bei der Hydroformylierung von Alkenen mit Dikobaltoktadecarbonyl als Katalysator stets ein Gemisch aus gerad- und verzweigt-kettigen Aldehyden. Substitution von CO-Gruppen im Katalysator durch Phosphine und Arsine führt zu einer Erhöhung der Ausbeute an den gewünschten geradkettigen

Produkten. Bei Verwendung möglichst basischer Phosphine können zudem in einem Schritt die entsprechenden Alkohole erhalten werden (1).

Ein tiefergehendes Verständnis der Oberflächenadsorption zeigt jedoch, daß sich beide Gebiete nicht klar abgrenzen lassen. Je nach Stärke der Bindung des Substrats an die Oberfläche spricht man von chemischer oder von physikalischer Adsorption. Im ersten Fall ist sie so groß, daß von einer echten chemischen Bindung gesprochen werden kann, weshalb sich Modellvorstellungen aus der homogenen Katalyse auch auf die heterogene übertragen lassen.

In der organischen Synthese werden Polymere mit funktionellen Gruppen schon seit längerer Zeit eingesetzt, z.B. in der Peptidsynthese nach Merrifield (2-4). Auch Ergebnisse der Biochemie zeigen, daß es möglich ist, Enzyme durch chemische Bindung an polymere anorganische (5) und organische Träger (6,7) in eine unlösliche Form überzuführen. Die durchwegs sehr empfindlichen "Katalysatoren des Lebens" lassen sich so stabilisieren, ohne ihre Fähigkeit zur Katalyse zu verlieren. Diese Arbeiten führten 1972 zu einer ersten industriellen Anwendung (8).

Es lag daher nahe, nach Wegen zu suchen, auch lösliche Übergangsmetallkatalysatoren zu "heterogenisieren", um auf diesem Wege die Vorteile der homogenen und heterogenen Katalyse miteinander zu verbinden. Der zudem mögliche Einsatz verschiedener Trägermaterialien, sowie ihre unterschiedliche Form z.B. als Kugeln, Membrane, Filme usw. sollte zusätzlich Raum für die Anwendung verschiedener Technologien in der Industrie geben.

Obwohl die ersten Ergebnisse auf diesem Gebiet bereits aus dem Jahre 1912 stammen, A.Skita und W.A.Meyer (9) berichteten damals über die Hydrierung ungesättigter Aldehyde und Ketone unter Verwendung einer kolloidalen Suspension aus Palladiumchlorid und Gummi arabicum, fand die Heterogenisierung von homogenen Katalysatoren erst in den letzten Jahren ein weites Interesse, wie die zu diesem Thema erschienene Literatur zeigt. Während ein kurzer Übersichtsartikel von J.Menassen (10) von 1971 nur 3 Literaturzitate enthält, sind es in einem von Z.M.Michalska und D.E.Webster (11) drei Jahre später veröffentlichten bereits 36 Arbeiten.

Die vorliegende Arbeit soll einen Beitrag zu diesem aktuellen Thema liefern. In den ersten Kapiteln wird über die Darstellung und Charakterisierung von Übergangsmetallcarbonylkomplexen mit polymeren Liganden sowie deren Verwendung als Katalysatoren berichtet.

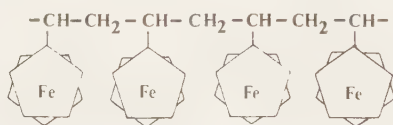
2 Darstellung und Charakterisierung der Komplexe und ihre Anwendung in der Katalyse

2.1 Einführung

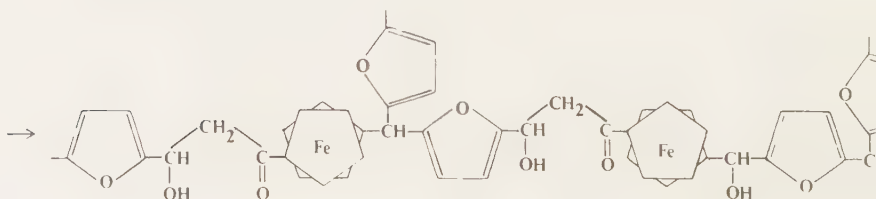
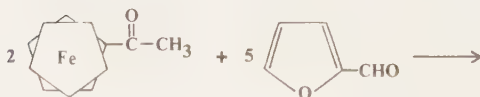
Prinzipiell gibt es zwei Möglichkeiten, Übergangsmetallkomplexe an polymere Träger chemisch zu fixieren. In einigen Fällen ist es möglich, aus monomeren Komplexen durch Polymerisation, Copolymerisation oder Polykondensation direkt polymere Verbindungen zu erhalten, falls das Monomere geeignete funktionelle Gruppen trägt, wie z.B. eine Äthylengruppe, die an

einen Phenyl- oder Cyclopentadienylring gebunden ist.

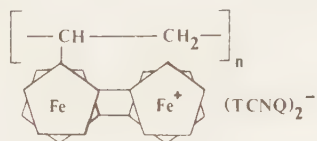
Dieses Verfahren wird hauptsächlich zur Darstellung polymerer Ferrocenderivate angewendet. Vinylferrocen und verwandte Verbindungen (12) lassen sich radikalisch polymerisieren und copolymerisieren und führen so zu Verbindungen des Typs



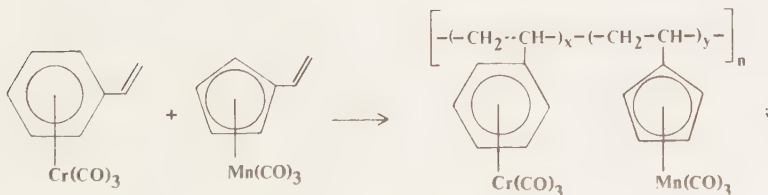
die vor allem zur Herstellung photographischen Materials (13) und als Bindemittel in festen Treibstoffen (14) verwendet werden können. Sie sind bereits als eine neue Klasse chemischer Grundstoffe bezeichnet worden (15). Vernetzte Ferrocencopolymere können z.B. durch Umsetzung von Acetylferrocen mit Furfural erhalten werden (16):



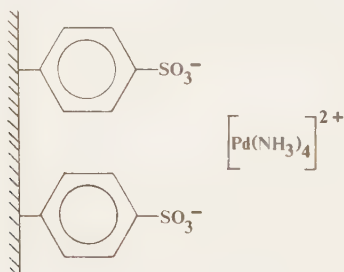
Oxidation von Polyferrocenderivaten z.B. mit Tetracyanochinodimethan oder Dichlordicyanochinon führt zu Polymeren, in denen das Eisen formal in den Oxidationsstufen +II und +III vorliegt. Solche Verbindungen zeigen Halbleitereigenschaften (17). Die besten Ergebnisse konnten hierbei Pittman und Surynarayanan mit dem Tetracyanochinodimethansalz aus polymerisiertem 3-Vinyl-bisfulvalen-dieisen erzielen (18).



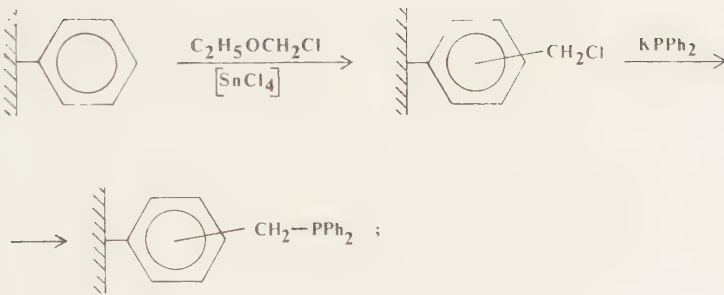
Durch Copolymerisation von verschiedenen Übergangsmetallkomplexen können auch Polymere dargestellt werden, die zwei verschiedene Metalle enthalten. Copolymerisation von h^6 -Styrolchromtricarboxyl mit h^5 -Vinylcyclopentadienylmangantricarboxyl liefert Verbindungen, in denen Chrom und Mangan an das Gerüst gebunden sind (19):



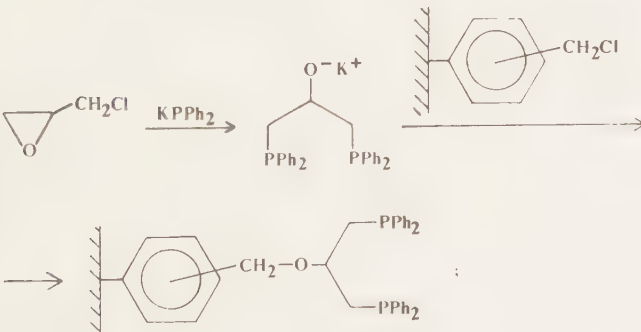
Nach der zweiten Methode verwendet man Träger mit geeigneten funktionellen Gruppen, über die der Komplex fixiert wird. Bei den ersten Versuchen, homogene Katalysatoren auf diese Art und Weise zu heterogenisieren, wurden Übergangsmetallkomplexe ionisch an Ionenaustauschharze gebunden (20-22). So liefert z.B. die Reaktion von $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ mit einem Amberlit, einem sulfonierten Polystyrol/Divinylbenzol-Copolymeren, einen unlöslichen Carbonylierungskatalysator (20):



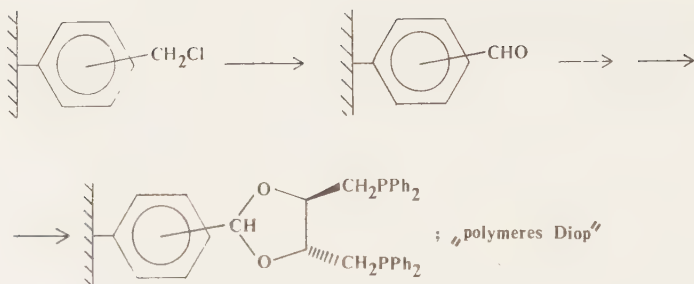
Im Mittelpunkt des Interesses stehen jedoch Polymere, in denen das Metall kovalent gebunden wird. Dabei kann der Angriff der funktionellen Gruppe sowohl am Zentralatom, als auch an den Liganden erfolgen. Aus der Vielzahl möglicher Träger (23-27) werden vor allem mit Divinylbenzol vernetztes Polystyrol oder Siliciumdioxid verwendet, die als funktionelle Gruppen Phosphine tragen (11). So läßt sich z.B. aus Polystyrol auf folgendem Weg ein Phosphinderivat erhalten (21):



Auch an Polymere gebundene Diphosphine sind bekannt. Umsetzung von Epichlorhydrin mit Kaliumdiphenylphosphid und nachfolgende Reaktion mit chlormethyliertem Polystyrol liefert ein Polymeres, dessen Komplexe mit Metallcarbonylverbindungen als Katalysatoren verwendet werden können (28).

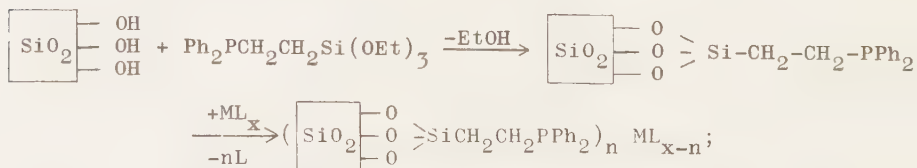


Ausgehend von einem Derivat der Weinsäure kann auch eine chirale Gruppe an Träger gebunden werden (29,30):

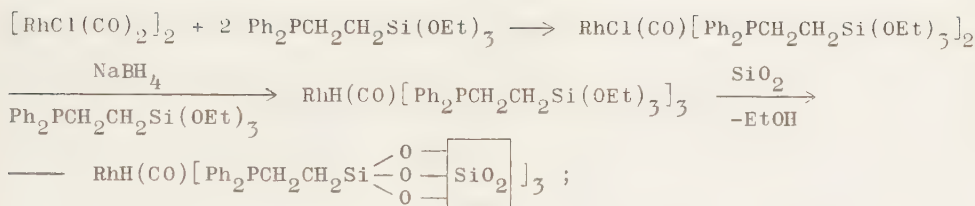


Bei der katalytischen Hydrierung prochiraler Verbindungen mit Rhodium(I)-Komplexen dieses Liganden können optisch aktive Verbindungen erhalten werden.

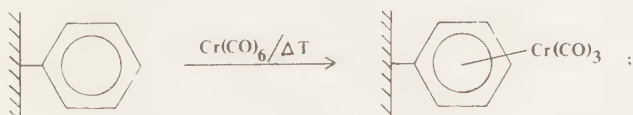
Übergangsmetallkomplexe auf Siliciumdioxid lassen sich auf zwei Wegen darstellen (31). Der erste geht z.B. von (2-Diphenylphosphinoäthyl)triäthoxysilan (32) aus, das zuerst mit den freien OH-Gruppen der SiO_2 -Oberfläche und anschließend mit entsprechenden Komplexverbindungen umgesetzt wird::



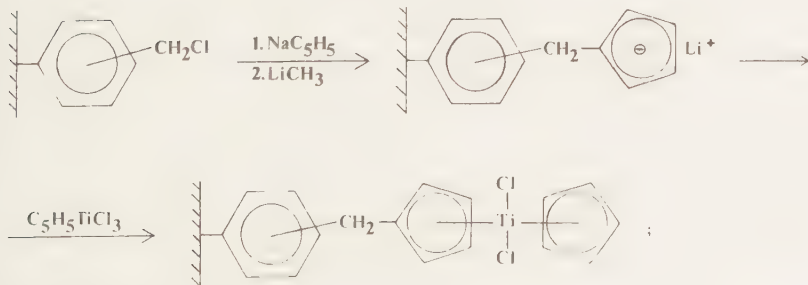
Im andern Fall wird zuerst der monomere Komplex mit dem (2-Diphenylphosphinoäthyl)triäthoxysilanliganden synthetisiert, der mit den freien OH-Gruppen des Siliciumdioxids kondensiert wird, z.B.:



Auch Übergangsmetall- π -Komplexe lassen sich ausgehend von Styrolpolymerisaten gewinnen. Durch Rückflußkochen von Polystyrol mit Chromhexacarbonyl in Dimethoxyäthan erhält man an die aromatischen Gruppen gebundenes Chromtricarbonyl, das zur Hydrierung mehrfach ungesättigter Fettsäuren wie z.B. Sorbinsäuremethylester eingesetzt werden kann (33).

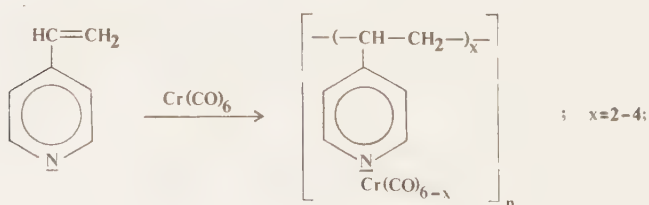


Aus chlormethyliertem Polystyrol läßt sich "polymeres" Titanocendichlorid auf folgendem Weg darstellen:

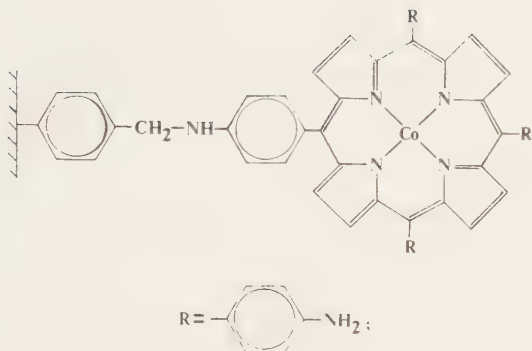


Die Umsetzung mit Butyllithium führt zu einer Verbindung, die bei der katalytischen Hydrierung von Alkenen erheblich aktiver ist als das entsprechende Monomere (34,35). Es wird angenommen, daß durch die Bindung an den Träger die sonst eintretende rasche Polymerisation (36) des als Zwischenprodukt angenommenen Titanocens verhindert bzw. verzögert wird.

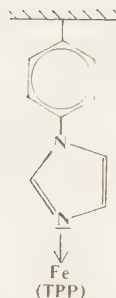
Ersatz des Phenylrings im Polystyrol durch stickstoffhaltige Heterocyclusen wie Azole, Imidazole, Pyrolidone und Pyridin führt zu weiteren funktionalisierten Trägern, deren Übergangsmetallkomplexe in den letzten Jahren untersucht worden sind (37a-c). Dabei konnten Biedermann und Graf in einer Einstufenreaktion durch Polymerisation von 4-Pyridyläthylen unter Zusatz von Metallcarbonylverbindungen direkt Komplexe erhalten (38), z.B.:



An Polymere gebundene Metalloporphyrine sind als Modellsubstanzen zum Studium biochemischer Vorgänge interessant, da die ihnen entsprechenden Enzymsysteme ebenfalls meist an feste Bestandteile der Zelle gebunden sind, wie z.B. die Cytochrome in den Mitochondrien. Die Bindung an den Träger kann dabei über eine Bindung (a) zum Porphyrinring (39) oder über einen einzähnigen Donorliganden (b) erfolgen (40a-c).



(a)



TPP = Mesotetraphenyl-
porphyrin

(b)

Als Donatoren wurden neben stickstoffhaltigen Heterocyclen auch Poly-L-Lysin verwendet. Letzteres koordiniert mit je zwei ϵ -Aminofunktionen an das Metallatom und bildet eine α -Helix (40c).

Die in dieser Arbeit beschriebenen Verbindungen wurden ausschließlich nach der zweiten Methode dargestellt, d.h. durch Reaktion funktionalisierter Polymerer mit geeigneten Übergangsmetallkomplexen; Versuche, 1-Vinylimidazolpentacarbonylwolfram zu polymerisieren, schlugen fehl, da sich die Verbindung unter den angewendeten Bedingungen zersetzte. Als Ausgangsmaterial für die polymeren Träger wurden ein chlormethyliertes, divinylbenzolvernetztes Polystyrol (Merrifield-Harz), Poly-L-Lysin und Aerosil verwendet, die gegebenenfalls durch Einführung geeigneter Donorgruppen, wie Amine, Phosphine und Isonitrile funktionalisiert wurden.

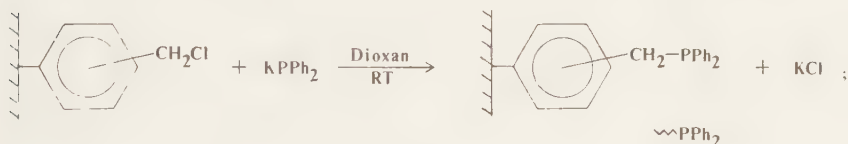
Zur Strukturaufklärung der erhaltenen Verbindungen wurden im wesentlichen ihre IR-Spektren herangezogen. Schwingungsspektren von Metallcarbonylen haben sich als besonders reich an Informationen erwiesen. So gibt die Lage der Carbonylstreckschwingungsfrequenzen Auskunft über die Elektronenverteilung und damit die Bindungsverhältnisse im Molekül, während sich aus ihrer Zahl, ihren relativen Intensitäten und ihrem allgemeinen Aussehen Aussagen über Symmetrie und Geometrie des Moleküls ergeben (41). Sie sind zumeist sehr intensiv und treten in einem Bereich des Spektrums auf, in dem die polymeren Liganden keine oder nur sehr schwache Absorptionen besitzen. Sowohl die Aufnahmetechnik - wegen ihrer Unlöslichkeit in allen gebräuchlichen Solventien wurden die polymeren Verbindungen in KBr vermessen - als auch die unterschiedliche Umgebung der Carbonylgruppen auf Grund des statistischen Aufbaus des Trägers aus monomeren Einheiten führt jedoch zu einer Verbreiterung der Banden, die in einigen Fällen keine exakte Interpretation der Spektren erlaubt. Die Unlöslichkeit der Verbindungen, sowie die Tatsache, daß sie nicht flüchtig sind, verhindern zudem, daß andere Routinemethoden wie Kernresonanz und Massenspektroskopie zur Strukturaufklärung herangezogen werden können. Die bei ESCA-Messungen an einigen Verbindungen erhaltenen Spektren weisen ebenfalls nur breite Banden auf, aus denen keine eingehenderen Aussagen über die Molekülstruktur erhalten werden können (42).

2.2 Merrifield-Harz als Träger

2.2.1 Metallkomplexe mit "polymerem Diphenylbenzylphosphin" (DPBP)

a) Darstellung des polymeren Trägers:

Nach W.O.Haag und D.D.Whitehurst (21) kann eine Phosphin-
gruppe durch Reaktion von Kaliumdiphenylphosphid (43) mit chlor-
methyliertem Polystyrol in das Polymere eingeführt werden.



Ausgehend von Merrifield-Harz (Fa. Merck), einem chlormethylier-
ten, mit Divinylbenzol (2%) vernetzten Polystyrol erhält man auf
diesem Weg in quantitativer Reaktion ein Polymeres, in dem an
durchschnittlich jede 5. Styroleinheit ein Phosphoratom gebunden
ist. Die Vollständigkeit der Reaktion zeigt sich im IR-Spektrum
des Produkts durch das Fehlen der Bande bei 1262 cm^{-1} , die einer
Deformationsschwingung der CH_2Cl -Gruppe zuzuordnen ist und steht
im Einklang mit den gefundenen Analysenwerten.

b) Komplexe mit monomeren und dimeren Metallocarbonylen (44,47)

Durch thermische oder photochemische Reaktion von DPBP mit
Metallocarbonylen oder deren Derivaten lassen sich durch Substitu-
tion von Kohlenmonoxid eine Reihe von polymeren Verbindungen dar-
stellen. Dabei zeigt sich, daß das Polymere sowohl als ein- als
auch mehrzähniger Ligand fungieren kann. Die dabei entstehenden

Produkte können durch Vergleich ihrer IR-Spektren (Lage, Anzahl und Intensität der CO-Valenzschwingungen) mit denen der bekannten, analogen, monomeren Verbindungen identifiziert werden. Gegenüber entsprechenden Triphenylphosphinkomplexen sind die ν_{CO} -Banden der Komplexe mit dem polymeren Diphenylphosphin erwartungsgemäß nach kleineren Wellenzahlen verschoben; Diphenylalkylphosphine sind stärkere Donoren als Triphenylphosphin.

Durch direkte photochemische Reaktion von $\text{M}(\text{CO})_6$, ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}^*$) mit polymeren Liganden können im Gemisch mit einer geringen Menge an trans-Substitutionsprodukten die Monosubstitutionsprodukte erhalten werden (Abb.1). Führt man die Reaktion durch Rückflußkochen in Methanol unter Zusatz einer katalytischen Menge an Natriumborant durch, so erhält man einen größeren Anteil an trans- $\text{M}(\text{CO})_4$

Abb.1: ν_{CO} -Banden des Produkts der Reaktion von $\text{Cr}(\text{CO})_6$ mit DPBP



($\sim\text{PPh}_2$)₂, da unter diesen Umständen die Disubstitution erleichtert wird (45). Ein Vergleich der Intensitäten der ν_{CO} -Schwingungen mit denen des Liganden zeigt jedoch, daß die Gesamtausbeute an Carbonylverbindungen im zweiten Falle erheblich geringer ist. Die relativen Änderungen der Intensitäten im Bereich der Carbonylabsorptionen sind ein weiterer Beweis für die Richtigkeit der Zuordnung der Banden (vgl.Tab.

* Diese Verbindung wurde von R.Höfer umgesetzt.

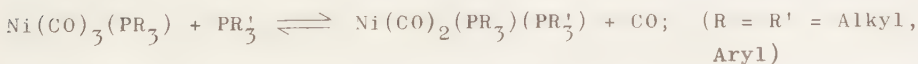
Die Umsetzung von Eisenpentacarbonyl mit DPBP in THF liefert die mono- und trans-disubstituierten Produkte $\text{Fe(CO)}_4(\sim\text{PPh}_2)$ und $\text{trans-Fe(CO)}_3(\sim\text{PPh}_2)_2$. Die Aufspaltung der entarteten Schwingung, wie sie auch bei $\text{Ni(CO)}_3(\sim\text{PPh}_2)$ (s.u.) auftritt, läßt sich durch die erniedrigte Symmetrie des Liganden im Vergleich z.B. zu Triphenylphosphin erklären (Abb.2 und Tab.1)

Abb.2: ν_{CO} -Spektrum des Produkts der Reaktion von Fe(CO)_5 mit DPBP



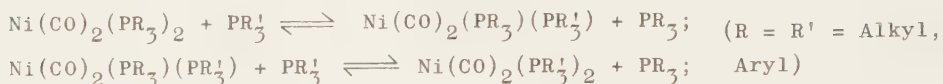
Dagegen wird bei der Umsetzung mit Ni(CO)_4 nur das Monosubstitutionsprodukt erhalten. Dies läßt sich einerseits durch die tetraedrische Anordnung der CO-Gruppen erklären, die einen geringeren Abstand zweier Phosphingruppen im Gegensatz zu einer trans-Anordnung bei zweifacher Substitution erfordert. Andererseits haben mechanistische Untersuchungen gezeigt (46), daß die Substitution von CO in Verbindungen des Typs $\text{Ni(CO)}_3(\text{PR}_3)$ durch Al-

kyl- und Arylphosphine reversibel ist.



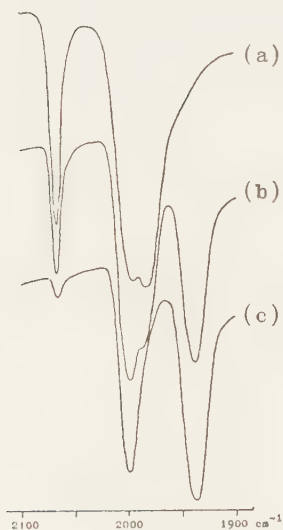
Bei einem Überschuß an Nickeltetracarbonyl und genügend langen Reaktionszeiten, Reaktionsbedingungen, die hier angewendet worden sind, kann somit eine Disubstitution unterdrückt werden. Bei der Reaktion von $\text{Ni(CO)}_3(\text{PPh}_3)$ mit DPBP wird demzufolge neben der disubstituierten auch die monosubstituierte Spezies erhalten. In monomeren Verbindungen des Typs $\text{Ni(CO)}_2(\text{PR}_3)_2$ tritt dagegen nur

Substitution von Phosphin und nicht von CO auf (46).



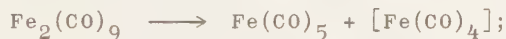
Inwieweit hier beide Phosphingruppen bei der Umsetzung von $\text{Ni(CO)}_2(\text{PPh}_3)_2$ durch DPBP substituiert wurden, läßt sich aus dem

Abb.3: ν_{CO} -Absorptionsbanden der Reaktionsprodukte aus den Umsetzungen von Ni(CO)_4 (a), $\text{Ni(CO)}_3(\text{PPh}_3)$ (b) und $\text{Ni(CO)}_2(\text{PPh}_3)_2$ (c) mit DPBP



IR-Spektrum nicht erkennen, da die zu erwartenden Verschiebungen der Carbonylbanden wegen des ähnlichen komplexchemischen Verhaltens der Phosphinliganden zu gering ist. Dagegen kann anhand des IR-Spektrums das Vorliegen einer geringen Menge von $\text{Ni(CO)}_3(\text{DPBP})$ nachgewiesen werden. Anzeichen für ein dreifach substituiertes Produkt, von dem Pittman berichtete (47), können in Einklang mit den Untersuchungen an löslichen Phosphinen nicht gefunden werden (Abb.3 und Tab.1).

Auch die zweikernigen Carbonyle $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$, $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ und $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ liefern bei der Reaktion mit DPBP Verbindungen, in denen das Metall über den Phosphor an das Polymere gebunden ist. Direkte photochemische Reaktion von $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ mit dem Polymeren führt dabei erwartungsgemäß zu den gleichen Produkten wie die thermische von $\text{Fe}(\text{CO})_5$, da sich $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ bereits beim Stehenlassen in Lösung langsam in $\text{Fe}(\text{CO})_5$ umwandelt, wobei eine Spaltung nach



angenommen wird (48).

Abb. 4: ν_{CO} -Banden des Produkts aus $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ und PTP



Die Umsetzung von $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ und $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ führt dagegen zu Substanzen, deren IR-Spektren im Bereich der Carbonylstreckschwingungen wegen der Vielzahl der Banden nicht eindeutig interpretiert werden können. Sie lassen jedoch erkennen, daß ein Gemisch mehrerer Carbonylverbindungen entstanden ist. Bestrahlung von $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ in Benzol mit DPBP liefert hauptsächlich $(\sim\text{PPh}_2)\text{Mn}_2(\text{CO})_9$ und $(\sim\text{PPh}_2)_2\text{Mn}_2(\text{CO})_8$. Eine schwache Bande bei 2051 cm^{-1} läßt zudem

auf höher substituierte Produkte schließen (Abb. 4 und Tab. 1).

Tabelle 1: ν_{CO} -Absorptionsfrequenzen der Reaktionsprodukte von DPBP mit binären Metallcarbonylen

Umsetzung von DPBP mit	Produkt(e)	ν_{CO} (cm ⁻¹)	monomere Vergleichssubstanz	ν_{CO} (cm ⁻¹)	Lit.
$\text{Cr}(\text{CO})_6$	$\text{Cr}(\text{CO})_5(\sim\text{PPh}_2)$	2061(m)	$\text{Cr}(\text{CO})_5(\text{PPh}_3)$	2066(m) (a)	49
		1982(m)		1988(w)	
	$\text{trans-Cr}(\text{CO})_4(\sim\text{PPh}_2)_2$	1932(s)	$\text{trans-Cr}(\text{CO})_4(\text{PPh}_3)_2$	1942(vs)	49
		2005(w)		2012(w) (a)	
$\text{Mo}(\text{CO})_6$	$\text{Mo}(\text{CO})_5(\sim\text{PPh}_2)$	1879(m)	$\text{Mo}(\text{CO})_5(\text{PPh}_3)$	1949(w), 1897(vs)	50
		2070(m)		2073 (b)	
	$\text{trans-Mo}(\text{CO})_4(\sim\text{PPh}_2)_2$	1987(m)	$\text{trans-Mo}(\text{CO})_4(\text{PPh}_3)_2$	1984	50
		1933(s)		1932	
$\text{W}(\text{CO})_6$	$\text{W}(\text{CO})_5(\sim\text{PPh}_2)$	2018(w)	$\text{trans-Mo}(\text{CO})_4(\text{PPh}_3)_2$	1952 (b)	50
		1886(s)		1903	
	$\text{trans-W}(\text{CO})_4(\sim\text{PPh}_2)_2$	2073(m)	$\text{W}(\text{CO})_5(\text{PPh}_3)$	2075(m) (a)	49
		1980(m)		1980(sh)	
$\text{Fe}(\text{CO})_5$ bzw. $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$	$\text{trans-W}(\text{CO})_4(\sim\text{PPh}_2)_2$	1925(vs)	$\text{trans-W}(\text{CO})_4(\text{PPh}_3)_2$	1938(vs)	51
		2014(w)		2005(vw) (c)	
	$\text{Fe}(\text{CO})_4(\sim\text{PPh}_2)$	1880(m)	$\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{PPh}_3)$	1957(w), 1900(vs)	52
		2046(m)		2059 (a)	
$\text{Ni}(\text{CO})_4$	$\text{trans-Fe}(\text{CO})_3(\sim\text{PPh}_2)_2$	1970(m)	$\text{trans-Fe}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2$	1984	52
		1941(s)		1946	
	$\text{Ni}(\text{CO})_3(\sim\text{PPh}_2)$	1927(s)	$\text{Ni}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)$	1887 (c)	53
		1888(m)		2070	
		1868(m)		2000	

$\text{Ni}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_3$	bzw. $\text{Ni}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_3(\text{wPPh}_2)$	1998(s)	$\text{Ni}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2$	2010	(d)	53
$\text{Ni}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2$	oder $\text{Ni}(\text{CO})_2(\text{wPPh}_2)_2$	1977(s)		1955		
	$\text{Ni}(\text{CO})_3(\text{wPPh}_2)$	2067(m)	$\text{Ni}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)$	2070	(d)	53
		1995(s)		2000		
$\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$	$\text{Mn}_2(\text{CO})_{10-n}(\text{wPPh}_2)_n$	1986(s)				
		2088(m)	$\text{Mn}_2(\text{CO})_{10-n}(\text{PPh}_3)_n$	n=1(e)	n=2(e)	54, 5
		2051(w)		2093(m)	1985	
		2009(s)		2011(m)	1976	
		1982(vs)		1994(vs)	1952	
		1954(sh)		1973(m)	1936	
		1948(s)		1939(m)	1913	
		1970(sh)		1900		
$\text{Co}_2(\text{CO})_8$	$[\text{Co}(\text{CO})_3(\text{wPPh}_2)_2][\text{Co}(\text{CO})_4]$	2075(m)	$[\text{Co}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2][\text{Co}(\text{CO})_4]$	2072(w)	(f)	56
RT		2013(s)		2002(s)		
		1990(s)		1927(w)		
		1882(s)		1882(s)		
	$\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{wPPh}_2)_2$	1952(m)	$\text{Co}(\text{CO})_6(\text{PPh}_3)_2$	2030(vw)	(f)	56
				1960(sh)		
				1950(vs)		
				1902(vw)		
$\text{Co}_2(\text{CO})_8, \Delta T$	$\text{Co}_4(\text{CO})_{11}(\text{wPPh}_2)$	2081(m)	$\text{Co}_4(\text{CO})_{11}(\text{PPh}_3)$	2084(m)	(g)	57
		2040(s)		2045(s)		
		2027(sh)		2039(s)		
		1841(m)		2030(m)		
		1820(m)		1855(m), 1838(m)		
	$\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{wPPh}_2)_2$	1952(m)	S.O.			
	$[\text{Co}(\text{CO})_3(\text{wPPh}_2)_2][\text{Co}(\text{CO})_4]$	2010 -	S.O.			
		1980(sh)				
		1880(w)				

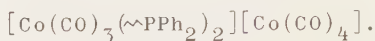
Intensitäten: vs = sehr stark, s = stark
m = mittel, w = schwach
sh = Schulter

{a} aufgenommen in CCl_4 , {b} in gesättigten Kohlenwasserstoffen, {c} in Chloroform,
{d} in Cyclohexan, {e} in Nujol, {f} in KBr, {g} in n-Heptan

Abb.5: ν_{CO} -Schwingungsspektrum
des Reaktionsprodukts
aus $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ mit DPBP



Dikobaltoctacarbonyl reagiert
mit dem Polymeren hauptsächlich
zu dem "Basenprodukt"

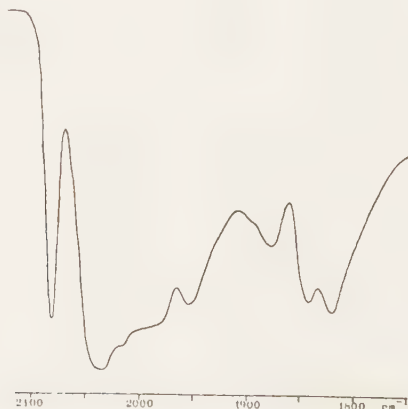


Eine Absorption im IR-Spektrum
bei 1952 cm^{-1} kann dem Disubsti-
tutionsprodukt $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\sim\text{PPh}_2)_2$,
das bei dieser Reaktion ebenfalls
zu erwarten ist, zugeordnet wer-
den (Abb.5 und Tab.1).

Diese Verbindung wandelt sich je-
doch beim Rückflußkochen in Ben-
zol nicht, wie Pittman berichtete
(47), glatt in das Disubstitu-
tionsprodukt um, sondern liefert
hauptsächlich die tetranukleare

Clusterverbindung $\text{Co}_4(\text{CO})_{11}(\sim\text{PPh}_2)$, daneben restliches Basenpro-
dukt und $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\sim\text{PPh}_2)_2$ (Abb.6 und Tab.1).

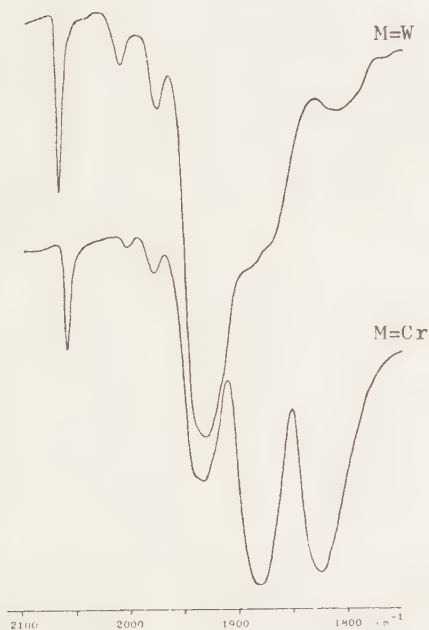
Abb.6: ν_{CO} -Spektrum des thermischen Umwandlungsprodukts aus
 $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ und DPBP



c) Verbindungen durch Reaktion mit Metallcarbonylaromatenkomplexen

Auch in Metallcarbonylaromatenkomplexen läßt sich Kohlenmonoxid durch die Phosphingruppen des Polymeren substituieren. Direkte photochemische Reaktion mit $(h^6\text{-Toluol})M(CO)_3$ ($M=Cr, W$) führt zu polymeren Verbindungen, in denen neben den Dicarboxylaromatenkomplexen auch die Pentacarbonyl- und trans-Tetracarbonylkomplexe $M(CO)_5(\sim PPh_2)$ und $M(CO)_4(\sim PPh_2)_2$ vorliegen; letztere

Abb.7: ν_{CO} -Spektrum der Reaktionsprodukte von DPBP mit $(h^6\text{-Toluol})M(CO)_3$ ($M=Cr, W$)



re entstehen durch Disproportionierungsreaktionen. Die Infrarotspektren (vgl.Tab.2) im Carbonylbereich zeigt Abb.7. Aus ihnen ist ersichtlich, daß für $M=Cr$ die Aromaten-, für $M=W$ die Pentacarbonylspezies das Hauptprodukt ist. Ein Austausch des Toluols durch aromatische Ringe des Polymeren, wie ihn Strohmeier (58) bei löslichen Verbindungen beobachtet hat, tritt hierbei nicht ein.

Nur substituierte Aromatenverbindungen erhält man dagegen auf diesem Wege aus h^5 -Methylcyclopentadienylmangantricarbonyl und

Tabelle 2: ν_{CO} -Absorptionsfrequenzen der Reaktionsprodukte von DBBP mit aromatischenborylierten Metallcarbonylen

Umsetzung von DBBP mit	Produkt(e)	ν_{CO} (cm^{-1})	monomere Vergleichssubstanz	ν_{CO} (cm^{-1})	Lit.
$(\eta^6\text{-Toluol})Cr(CO)_3$	$(\eta^6\text{-Toluol})Cr(CO)_2(\nu\text{-PPh}_2)$	1882 (s) 1825 (s)	$Cr(CO)_2(1,3,5\text{-Me}_3C_6H_3)(PPh_3)$	1873 (a) 1812	59
	$Cr(CO)_5(\nu\text{-PPh}_2)$	2059 (w) 1979 (w) 1935 (m)	$Cr(CO)_5(PPh_3)$		siehe Tab.1 49
$(\eta^6\text{-Toluol})W(CO)_3$	$trans\text{-}Cr(CO)_4(\nu\text{-PPh}_2)_2$	2005 (vw)	$trans\text{-}Cr(CO)_4(PPh_3)_2$		siehe Tab.1 49
	$(\eta^6\text{-Toluol})W(CO)_2(\nu\text{-PPh}_2)$	1875 (sh) 1812 (w)	-		
	$W(CO)_5(\nu\text{-PPh}_2)$	2068 (m) 1977 (w) 1930 (s)	$W(CO)_5(PPh_3)$		siehe Tab.1 49
	$trans\text{-}W(CO)_4(\nu\text{-PPh}_2)_2$	2013 (w) 1990 (sh)	$trans\text{-}W(CO)_4(PPh_3)_2$		siehe Tab.1 51
$(\eta^5\text{-}C_5H_4\text{-CH}_3)Mn(CO)_3$	$(\eta^5\text{-}C_5H_4\text{-CH}_3)Mn(CO)_2(\nu\text{-PPh}_2)$	1927 (s) 1860 (s)	$(\eta^5\text{-}C_5H_5)Mn(CO)_2(PPh_3)$		1978 (a) 1874 60
$(\eta^5\text{-}C_5H_4\text{-CH}_3)Mn(CO)_2(PPh_2)$	$(\eta^5\text{-}C_5H_4\text{-CH}_3)Mn(CO)(PPh_3)(\nu\text{-PPh}_2)$	1821 (m) 1928 (s) 1860 (s)	$(\eta^5\text{-}C_5H_5)Mn(CO)(PPh_3)_2$ s.o.		1876 (b) s.o. 61

Intensitäten: s=stark, m=mittel, w=schwach, vw=sehr schwach, sh=Schulter
(a) = aufgenommen in Benzol (b) in Nujol

h^5 -Methylcyclopentadienylphosphinmangandicarbonyl (vgl. Tab. 2). Während erstere ausschließlich $(h^5-C_5H_4-CH_3)Mn(CO)_2(\sim PPh_2)$ liefert, erfolgt im zweiten Falle ähnlich wie bei $Ni(CO)_2(PPh_3)_2$ sowohl Substitution von Kohlenmonoxid, als auch von Phosphin. Das dabei entstehende Gemisch aus $(h^5-C_5H_4CH_3)Mn(CO)_2(\sim PPh_2)$ und $(h^5-C_5H_4CH_3)Mn(CO)(PPh_3)(\sim PPh_2)$ kann auch durch Bestrahlung von $(h^5-C_5H_4CH_3)Mn(CO)_2(\sim PPh_2)$ unter Zusatz von Triphenylphosphin dargestellt werden.

d) Umsetzung mit Kobaltcarbonylhydrid

Kobaltcarbonylhydrid $HCo(CO)_4$ und seine phosphinsubstituier-ten Derivate sind wichtige Zwischenstufen bei der Oxosynthese (62). Die Umsetzung von $HCo(CO)_4$ mit dem Polymeren bei $-72^\circ C$ führt hauptsächlich zu $HCo(CO)_3(\sim PPh_2)$ neben geringen Mengen an "Basenprodukt", das vermutlich aus Zersetzungsprodukten des sehr

Abb. 8: ν_{CO} -Spektrum des Reaktions-
produkts aus DPBP und
 $HCo(CO)_4$



instabilen Hydrids entstanden ist. Das IR-Spektrum der Verbindung im ν_{CO} -Bereich zeigt Abb. 9. Die Absorptionen bei $2048(m)$, $1972(s)$ und $1959(s)cm^{-1}$ können dem Substitutionsprodukt ($\nu_{C\equiv O}$ für $HCo(CO)_3(PPh_3)$ (63): 2050 und $1970\ cm^{-1}$, in Pentan), die bei $2075(w)$, $1998(sh)$ und $1883(w)\ cm^{-1}$ $[Co(CO)_3(\sim PPh_2)_2][Co(CO)_4]$ zugeordnet werden (vgl. Tab. 1).

Tabelle 3: ν_{CO} -Absorptionsfrequenzen der Reaktionsprodukte von DPBP mit Metallcarbonylhalogenverbindungen

Umsetzung von DPBP mit	Produkt(e)	ν_{CO} (cm ⁻¹)	monomere Vergleichsubstanz	ν_{CO} (cm ⁻¹)	Lit.
Mo(CO) ₄ Br ₂	Mo(CO) ₃ ($\sim\sim$ PPh ₂) ₂ Br ₂	2020(m) 1957(s) 1917(m)	Mo(CO) ₃ (PPh ₃) ₂ Br ₂	2020(m)(a) 1955(s) 1910(m)	64
	Mo(CO) ₂ ($\sim\sim$ PPh ₂) ₂ Br ₂	1950(sh) 1870(m)	Mo(CO) ₂ (PPh ₃) ₂ Br ₂	1975(m)(b) 1900(s)	64
	Mo(CO) ₅ ($\sim\sim$ PPh ₂)	2070(vw)	Mo(CO) ₅ (PPh ₃)	Ve1, Tab.1	50
Mn(CO) ₅ Cl	cis-Mn(CO) ₄ ($\sim\sim$ PPh ₂)Cl	2090(m) 2019(s) 2004(s) 1949(s)	cis-Mn(CO) ₄ (PPh ₃)Cl	2091(s)(c) 2027(s) 2010(s) 1960(s)	65
Mn(CO) ₅ Br	cis-Mn(CO) ₄ ($\sim\sim$ PPh ₂)Br	2087(m) 2016(s) 2003(s) 1950(s)	cis-Mn(CO) ₄ (PPh ₃)Br	2091(m)(c) 2028(s) 2012(s) 1962(s)	65
Mn(CO) ₅ J	cis-Mn(CO) ₄ ($\sim\sim$ PPh ₂)J	2080(m) 2011(s) 2000(s) 1950(s)	cis-Mn(CO) ₄ (PPh ₃)J	2054(m)(c) 2021(s) 2006(s) 1964(s)	65
(η^5 -C ₅ H ₅)Fe(CO) ₂ Cl	[(η^5 -C ₅ H ₅)Fe(CO) ₂ ($\sim\sim$ PPh ₂)]Cl	2050 2005 1953	[(η^5 -C ₅ H ₅)Fe(CO) ₂ (PPh ₃)] [PF ₆]	2055 2010 1960	(b) 66 (a) 66
(η^5 -C ₅ H ₅)Fe(CO) ₂ Br	[(η^5 -C ₅ H ₅)Fe(CO) ₂ ($\sim\sim$ PPh ₂)]Br	2050 2004	[(η^5 -C ₅ H ₅)Fe(CO) ₂ (PPh ₃)] [PF ₆]	2055 2010	(b) 66
(η^5 -C ₅ H ₅)Fe(CO) ₂ J	[(η^5 -C ₅ H ₅)Fe(CO) ₂ ($\sim\sim$ PPh ₂)]J	1950 2050 2004	(η^5 -C ₅ H ₅)Fe(CO)(PPh ₃)Br [(η^5 -C ₅ H ₅)Fe(CO) ₂ (PPh ₃)] [PF ₆]	1965 2055 2010	(a) 66 (b) 66
Fe(CO) ₄ ⁺ ₂	(η^5 -C ₅ H ₅)Fe(CO)($\sim\sim$ PPh ₂)J	1947	(η^5 -C ₅ H ₅)Fe(CO)(PPh ₃)J	1938	(d) 66
	Fe(CO) ₂ ($\sim\sim$ PPh ₂) ₂ J ₂	2070(m) 2017(m)	Fe(CO) ₂ (PPh ₃) ₂ Br ₂	2040	(d) 67

Intensitäten: vw = sehr schwach, w = schwach, m = mittel, s = stark, sh = Schulter
(a) aufgenommen in NuJol, (b) in H₂CCl₂, (c) in CCl₄, (d) in HCCl₃

e) Verbindungen durch Reaktion mit Metallcarbonylhalogeniden

Von den Dihalogenverbindungen $M(CO)_4Br_2$ ($M=Mo, W$) liefert nur die Verbindung des Molybdäns Carbonylkomplexe und zwar $Mo(CO)_3(\sim PPh_2)_2Br_2$, $Mo(CO)_2Br_2(\sim PPh_2)_2$ sowie etwas $Mo(CO)_5(\sim PPh_2)$ (erkennbar an der höherwelligen a_1 -Schwingung, vgl. Tab.4), während im Fall des Wolframs nur CO-freie Verbindungen erhalten werden. Der hohe Metallgehalt der Molybdänverbindung im Vergleich zu den nur schwach ausgebildeten ν_{CO} -Absorptionen im IR-Spektrum zeigt jedoch, daß diese auch hier das Hauptprodukt bilden.

Die Halogenverbindungen des Mangans vom Typ $Mn(CO)_5X$ ($X=Cl, Br, J$) reagieren mit dem Polymeren zu den cis-Monosubstitutionsprodukten $Mn(CO)_4(\sim PPh_2)X$. Sie können anhand ihrer IR-Spektren eindeutig charakterisiert werden.

Aus den Eisenverbindungen $(h^5-C_5H_5)Fe(CO)_2X$ ($X=Cl, Br, J$) erhält man stets ein Gemisch aus $[(h^5-C_5H_5)Fe(CO)_2(\sim PPh_2)]X$ und $(h^5-C_5H_5)Fe(CO)(\sim PPh_2)X$. Umsetzung bei Zimmertemperatur liefert dabei hauptsächlich den Neutralkomplex, bei höherer Temperatur bildet sich bevorzugt der ionische Typ. Aus $Fe(CO)_4J_2$, in dem das Eisen formal in der Oxidationsstufe +2 vorliegt, wird nur das Disubstitutionsprodukt $Fe(CO)_2(\sim PPh_2)_2J_2$ erhalten. Die infrarotspektroskopischen Daten sind in Tab.4 zusammengefaßt.

f) Anwendung in der Katalyse

Aromatenkomplexe des Chromcarbonyls vom Typ $(h^6-Ar)Cr(CO)_3$ können zur katalytischen Hydrierung mehrfach ungesättigter Verbindungen zu cis-monoungesättigten eingesetzt werden (68). Auch über die Aromaten von Polystyrolpolymerisaten und -copolymerisaten an das Polymere gebundene $Cr(CO)_3$ -Gruppen können dazu verwendet werden (35).

Das hier durch Substitution von CO durch die Phosphingruppen des Polymeren dargestellte Produkt zeigt jedoch keine katalytische Aktivität. Mit 2,3-Dimethylbutadien-(1,3) als Substrat tritt lediglich Polymerisation ein, die unter den gegebenen Bedingungen jedoch auch ohne den Katalysator beobachtet wird.

Die Hydroformylierung mit $\text{HCo}(\text{CO})_3(\sim\text{PPh}_2)$ mit Cyclohexen und Hexen-(1) als Substrat führt zu einem Gemisch aus Hexahydrobenzaldehyd und Hexahydrobenzylalkohol bzw. Heptanal und Heptanol. Bei längeren Reaktionszeiten wird auch Acetalbildung beobachtet. Das Polymere kann nach Abtrennung aus dem Reaktionsgemisch mehrfach wiederverwendet werden, wobei die Aktivität jedoch langsam abnimmt. Auch mit einem aus DPBP und CoCl_2 erhaltenen polymeren Katalysator können, wenn auch nur geringe Mengen an Hydroformylierungsprodukt erhalten werden, die sich ir-spektroskopisch nachweisen lassen. Verwendung von nur 1%-vernetztem Polystyrol als Trägermaterial führte bei der Umsetzung mit Kobaltcarbonylhydrid zu einem Produkt, das aufgrund der starken IR-Absorption bei 1953 cm^{-1} als $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\sim\text{PPh}_2)_2$ formuliert werden kann. Unter den oben angewendeten Reaktionsbedingungen konnte damit im Gegensatz zu den Ergebnissen von Pittman (47) keine Hydroformylierung beobachtet werden.

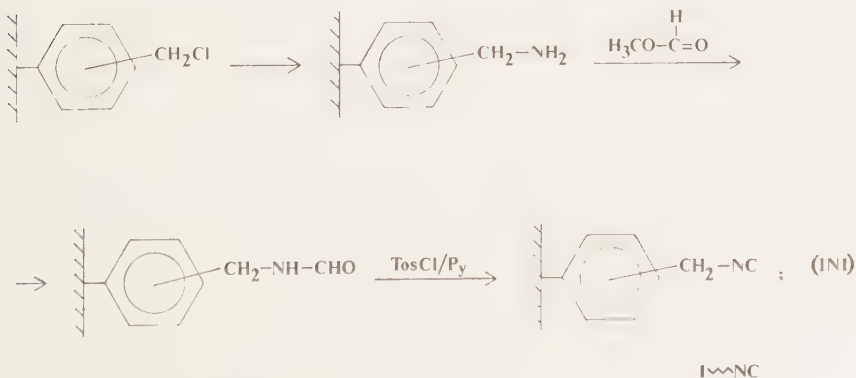
Phosphinsubstituierte Nickelcarbonylverbindungen katalysieren die cyclische Trimerisierung von Acetylenen zu Aromaten. Pittman berichtete über die Bildung von Benzolderivaten bei der Umsetzung von Propiolsäureäthylester mit "polymerem" $\text{Ni}(\text{CO})_2$ (Phosphin)₂ (47). Mit den hier aus Nickelcarbonyl und seinen Phosphinderivaten dargestellten Verbindungen und Phenylacetylenen als Substrat können jedoch keine Oligomeren erhalten werden.

2.2.2 Metallcarbonylkomplexe mit "polymerem Isonitril"

2.2.2.1 Darstellung der Liganden

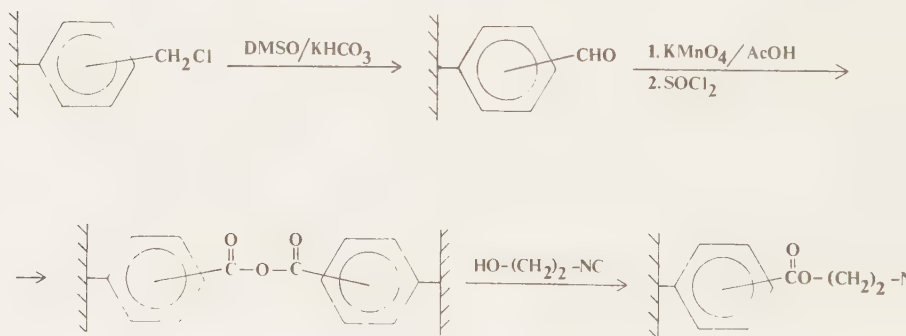
Isonitrile gehen ähnlich wie das Kohlenmonoxid stabile Komplexverbindungen mit Übergangsmetallen in niedrigen Oxidationsstufen ein. Es ist daher möglich, auch über die Isonitrilfunktion Metallcarbonyle und deren Derivate an Polymere zu binden. Die Modifizierung der Träger kann dabei auf zwei Arten erreicht werden; einmal durch Synthese einer Isonitrilgruppe direkt am Polymeren und zum anderen durch Bindungsbildung zwischen einer geeigneten funktionellen Gruppe des Trägers mit der eines Isonitrils.

Durch Umsetzung mit Phthalimidkalium und anschließender Hydrolyse kann die Chlormethylgruppe des Merrifield-Harzes in die Aminomethylgruppe übergeführt werden (69). Formylierung mit Ameisensäuremethylester und anschließender Wasserabspaltung mit Tosylchlorid in Pyridin führt zum "polymeren Isonitril" (IN1).



Die Isonitrilfunktion zeigt im IR-Spektrum eine scharfe, mittelstarke Absorption bei 2147cm^{-1} ($\nu_{\text{N}\equiv\text{C}}$) und kann auf diese Weise identifiziert werden. Zusätzliche Banden bei 1672cm^{-1} , 1698cm^{-1} und 1715cm^{-1} deuten auf eine nicht vollständige Wasserabspaltung und Nebenprodukte hin.

Der zweite Weg beginnt mit einer Umwandlung der Chlormethylgruppe nach der Methode von Frechet und Schuerch (70) in eine Aldehydfunktion. Nachfolgende Oxidation und Behandlung mit Thionylchlorid führen zu einem Säureanhydrid, das mit der Hydroxygruppe des 2-Hydroxyäthylisocyanids verestert werden kann.



2 ~ ~ ~

Das IR-Spektrum zeigt für die Isonitrilfunktion eine Absorption bei 2149cm^{-1} ($\nu_{\text{N}\equiv\text{C}}$, mittelstark, scharf); die Esterfunktion absorbiert bei 1722cm^{-1} ($\nu_{\text{C}=\text{O}}$). Eine breite Bande bei 1650cm^{-1} läßt auch hier auf Nebenprodukte schließen. Die Wahl des Oxidationsmittels (KMnO₄ in Eisessig) erklärt sowohl den niedrigen Kohlenstoffgehalt von 76% (ber. 85,85%), als auch den zu hohen Stickstoffgehalt von 3,62% (ber. 1.91%), da bei der Oxidation auch die aliphatischen Ketten des Polymeren angegriffen werden.

2.2.2.2 Komplexe mit Metallcarbonylverbindungen

Die unterschiedliche Länge des Armes, d.h. des Abstands der Isonitrilgruppe vom polymeren Gerüst, sowie die größere Anzahl an funktionellen Gruppen bei IN2 lassen auch eine unterschiedliche Produktverteilung bei Reaktionen mit Metallcarbonylkomplexen erwarten. So sollte in allen Fällen, in denen eine Mehrfachsubstitution möglich ist, diese bei IN2 stärker auftreten, was in der Tat auch beobachtet wird. Da die Lage der Banden im Carbonyl- und Isonitrilstreckschwingungsbereich in beiden Fällen sehr ähnlich ist, können so ihre unterschiedlichen Intensitäten als ein weiterer Beweis für die Richtigkeit ihrer Zuordnung angeführt werden.

Da die Isonitrilfunktion zudem ähnlich wie Carbonylgruppen eine eigene charakteristische Absorption im IR-Spektrum besitzt, die bei Bindungsbildung ebenfalls stark von den elektronischen Verhältnissen und den sterischen Gegebenheiten im Komplex abhängt, bildet sie eine weitere Sonde zur Konstitutionsermittlung der Produkte. Sie liefert auch Aufschluß darüber, inwieweit die einzelnen Isonitrilgruppen bei der Komplexbildung zugänglich sind. Aus dem Verschwinden der Banden bei 2147cm^{-1} (IN1) und 2149cm^{-1} (IN2) kann geschlossen werden, daß die Reaktionen stets quantitativ ablaufen.

a) Umsetzung mit binären Metallcarbonylen

Übergangsmetallkomplexe mit den Hexacarbonylen der VI. Nebengruppe $\text{M}(\text{CO})_6$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) lassen sich auf zwei Wegen darstellen. Indirekte photochemische Reaktion führt hauptsächlich zu den Pentacarbonylderivaten. Umsetzung mit den anionischen Halogenver-

bindungen: $\text{NEt}_4[\text{M}(\text{CO})_5\text{Cl}]$ liefert dagegen überwiegend mehrfach substituierte Verbindungen. Im Falle des Wolframs werden auch anionische Spezies beobachtet. Die Verbindungen können anhand ihrer IR-Spektren charakterisiert werden (vgl. Tab.4). Bei der zweiten Methode wird für IN2 erwartungsgemäß ein höherer Anteil an mehrfachsubstituierten Verbindungen erhalten. Die IR-Spektren im ν_{CO} - und $\nu_{\text{N}\equiv\text{C}}$ -Bereich für $\text{M} = \text{Cr}$ als Beispiel zeigt Abb.9.

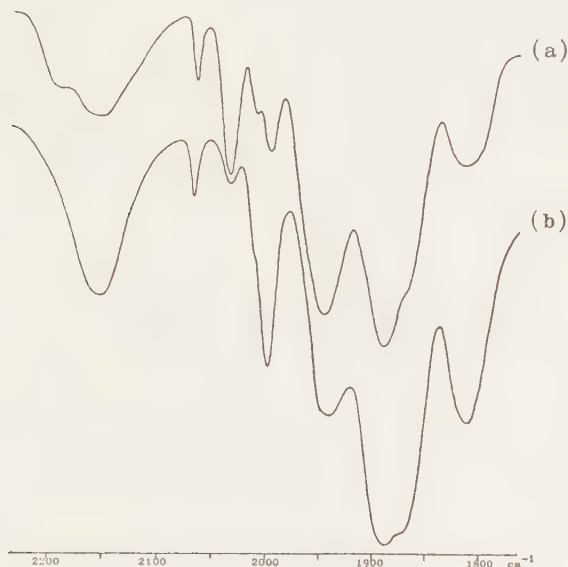
Abb.9: ν_{CO} - und ν_{NC} -Absorptionen der Reaktionsprodukte von IN2 mit $\text{Cr}(\text{CO})_6$ (a) und von IN1 und IN2 mit $\text{NEt}_4[\text{Cr}(\text{CO})_5\text{Cl}]$ (b), (c)



Beim Wolfram kann auch $\text{NEt}_4[\text{WCl}(\text{CO})_4(\text{IN})]$, die Zwischenstufe dieser Reaktion, beobachtet werden (70) im Gemisch mit den Penta- und Tetracarbonylverbindungen, die anhand ihrer höherwelligen a_1 -Schwingungen bei 2066cm^{-1} bzw. 2010cm^{-1} (IN1) und 2068cm^{-1} bzw. 2011cm^{-1} (IN2) identifiziert werden können. Eine Bande bei 2036cm^{-1} (IN1) bzw. 2034cm^{-1} (IN2) weist auf ein weiteres Produkt hin, kann jedoch nicht zugeordnet werden (Abb.10).

$\text{Fe}(\text{CO})_5$ und $\text{Ni}(\text{CO})_4$ ergeben bei der Umsetzung mit den Polymeren im Fall des Eisens nur das Mono-, im Fall des Nickels Mono- und Disubstitutionsprodukt. Die Zuordnung der Absorptions-

Abb.10: ν_{CO} - und $\nu_{\text{-N}\equiv\text{C}}$ -Absorptionen der Reaktionsprodukte von $\text{NEt}_4[\text{W}(\text{CO})_5\text{Cl}]$ mit IN1 (a) und IN2 (b)



banden im Carbonyl- und Isocyanidstreckschwingungsbereich findet sich in Tab.4. Dreifachsubstituierte Verbindungen des Nickelcarbonyls können nicht nachgewiesen werden.

Dagegen führt die Reaktion mit $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ und $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ ähnlich wie bei DPBP zu Produkten, deren IR-Spektren nicht eindeutig interpretiert werden können. Nach Newman und Manning (72) erhält man aus $\text{Co}_2(\text{CO})_9$ und Isonitrilen Clusterverbindungen des Typs $\text{Co}_4(\text{CO})_{12-n}$ (Isonitril) $_n$, die erst unter drastischen Bedingungen und Überschuß des Isonitrils in das "Basenprodukt" $[\text{Co}(\text{Isonitril})_5][\text{Co}(\text{CO})_4]$ übergehen. Obwohl letzterer Fall, bei

Tab. 4: ν_{CO} und ν_{NC} -Absorptionsfrequenzen der Reaktionsprodukte von IN1 und IN2 mit binären Metallcarbonylen

Umsetzung vor IN1 mit	Produkt(e)	ν_{CO} (cm^{-1})	ν_{NC} (cm^{-1})	Umsetzung von IN2 mit	Produkt(e)	ν_{CO} (cm^{-1})	ν_{NC} (cm^{-1})	Monomere Vergleichsubstanz	ν_{CO} (cm^{-1})	ν_{NC} (cm^{-1})	Lit.
				$\text{Cr}(\text{CO})_6$	$\text{Cr}(\text{CO})_5(2\text{-NC})$	2066(m) 1935(sh) 1940(w)	2172(m)	$\text{Cr}(\text{CO})_5(\text{CNCH}_3)$	2071 1964	(a) 2180	73
					$\text{cis-Cr}(\text{CO})_4^-$ (2-NC) ₂	2015(sh)	2135(sh)	$\text{cis-Cr}(\text{CO})_4(\text{CNCH}_3)_2$	2022 1949 1974 1927	(a) 2175 2139	73
$\text{NEt}_4[\text{Cr}(\text{CO})_5\text{Cl}]$	$\text{cis-Cr}(\text{CO})_4^-$ (1-NC) ₂	2014(m) 1935(sh) 1918(s)	2163(m) 2128(m)	$\text{NEt}_4[\text{Cr}(\text{CO})_5\text{Cl}]$	$\text{cis-Cr}(\text{CO})_4^-$ (2-NC) ₂	2018(m) 1972(sh) 1912(s)	2170(m) 2138(m)	s.o.			
	$\text{Cr}(\text{CO})_5(2\text{-NC})$	2064(w)			$\text{Cr}(\text{CO})_5(2\text{-NC})$	2065(vw)		s.o.			
				$\text{Mo}(\text{CO})_6$	$\text{Mo}(\text{CO})_5(2\text{-NC})$	2070(m) 1997(m) 1947(s)	2173(m)	$\text{Mo}(\text{CO})_5(\text{CNCH}_3)$	2071 1960	(b) 2178	74
					$\text{cis-Mo}(\text{CO})_4^-$ (2-NC) ₂	2019(m)	2140(w)	$\text{cis-Mo}(\text{CO})_4(\text{CNCH}_3)_2$	2018 1941 1930 1921	(b) 2165 2131	74
$\text{NEt}_4[\text{Mo}(\text{CO})_5\text{Cl}]$	$\text{cis-Mo}(\text{CO})_4^-$ (1-NC) ₂	2018(m) 1920(vw) 1922(sh)	2167(m) 2132(w)	$\text{NEt}_4[\text{Mo}(\text{CO})_5\text{Cl}]$	$\text{cis-Mo}(\text{CO})_4^-$ (2-NC) ₂	2018(m) 1950(vs) 1942(s) 1914(sh)	2172(m) 2145(m)	s.o.			
	$\text{Mo}(\text{CO})_5(1\text{-NC})$	2069(m) 1995(w)			$\text{Mo}(\text{CO})_5(2\text{-NC})$	2078(m) 1997(sh)		s.o.			

$\text{NEt}_4[\text{W}(\text{CO})_2\text{Cl}]$	$\text{NEt}_4[\text{WCl}(\text{CO})_4]^-$ (1-NC)	$\text{W}(\text{CO})_5$	$\text{W}(\text{CO})_5(2\text{-NC})$	$2065(\text{m})$ 1988(sh) 1922	$2173(\text{m})$	$\text{W}(\text{CO})_5(\text{CNC}(\text{CH}_3)_3)$	2065 1988 1922	(a)	2155	75
$\text{Cl}_3\text{W}(\text{CO})_5$ (1-NC) $_2$	$\text{Cl}_3\text{W}(\text{CO})_4^-$ (2-NC)	$\text{Cl}_3\text{W}(\text{CO})_5$	$\text{Cl}_3\text{W}(\text{CO})_4^-$ (2-NC)	2013(sh)		$\text{Cl}_3\text{W}(\text{CO})_4^-$ (CNC(CH $_3$) $_3$)	1988 1920 1920	(a)	2165 (c) 2150	75
$\text{NEt}_4[\text{W}(\text{CO})_5\text{Cl}]$	$\text{NEt}_4[\text{WCl}(\text{CO})_4]^-$ (2-NC)	$\text{NEt}_4[\text{W}(\text{CO})_5\text{Cl}]$	$\text{NEt}_4[\text{WCl}(\text{CO})_4]^-$ (2-NC)	2000(m) 1884(w) 1870(sh) 1870(sh) 1870(sh)	2153(m)	$\text{NEt}_4[\text{WCl}(\text{CO})_4]^-$ (CNC(CH $_3$) $_3$)	1999(w) 1870(w) 1870(w)	(c)	2146	76
$\text{Cl}_3\text{W}(\text{CO})_5$ (1-NC) $_2$	$\text{Cl}_3\text{W}(\text{CO})_4^-$ (2-NC)	$\text{Cl}_3\text{W}(\text{CO})_5$	$\text{Cl}_3\text{W}(\text{CO})_4^-$ (2-NC)	2011(sh) 1942(s)		$\text{Cl}_3\text{W}(\text{CO})_4^-$ (2-NC)	$\text{Cl}_3\text{W}(\text{CO})_4^-$ (2-NC)			
$\text{W}(\text{CO})_5$	$\text{W}(\text{CO})_5(2\text{-NC})$	$\text{W}(\text{CO})_5$	$\text{W}(\text{CO})_5(2\text{-NC})$	2068(w) 2034(w) 2036(m)		$\text{W}(\text{CO})_5$	$\text{W}(\text{CO})_5$			
$\text{Fe}(\text{CO})_5$	$\text{Fe}(\text{CO})_5(1\text{-NC})$	$\text{Fe}(\text{CO})_5$	$\text{Fe}(\text{CO})_5(2\text{-NC})$	1955(s) 1990(m) 1905(s) 1957(s)	2193(m)	$\text{Fe}(\text{CO})_5(\text{CNCCH}_3)$	2059 1903 1961	(d)	2213	77
$\text{Ni}(\text{CO})_4$	$\text{Ni}(\text{CO})_4(1\text{-NC})$	$\text{Ni}(\text{CO})_4$	$\text{Ni}(\text{CO})_4(2\text{-NC})$	2070(m) 2007(s) 1995(sh) 1957(m)	2170(m)	$\text{Ni}(\text{CO})_4$	2073 2009	(a)	2185	78
$\text{Ni}(\text{CO})_2(1\text{-NC})_2$	$\text{Ni}(\text{CO})_2(1\text{-NC})_2$	$\text{Ni}(\text{CO})_2(1\text{-NC})_2$	$\text{Ni}(\text{CO})_2(2\text{-NC})_2$	2125(m) 1957(m)	2170(m) 2125(m)	$\text{Ni}(\text{CO})_2(\text{CNCCH}_3)_2$	2016 1969	(a)	2176 2139	78

Umsetzung von	Produkt(e)	ν_{CO} (cm^{-1})	ν_{NC} (cm^{-1})	Monomere Vgl. -Substanz	ν_{CO} (cm^{-1})	ν_{NC} (cm^{-1})	Lit.	
$\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ + IN1	$\text{Mn}_2(\text{CO})_{10-n}^-$ (1~NC) $_n$	2085(w) 2054(w) 2035(sh) 2025(m) 1990(s) 1980(sh) 1945(s) 1923(sh)	2169(m) 2140(m)	$\text{Mn}_2(\text{CO})_{10-n}^-$ (CNC H_5) $_n$	n=1 (a) 2090(w) 2087(sh) 2028(m) 2009(m) 1998(s) 1982(w) 1972(w) 1962(m)	n=1 2184 2169 n=3 2162	79, 80	
$\text{Co}_2(\text{CO})_8$ + IN2	$\text{Co}_4(\text{CO})_{12-n}^-$ (2~NC) $_n$	2092(vw) 2084(vw) 2067(w) 2040(sh) 2022(s) 2014(s) 2000(sh)	2166(m, br)	$\text{Co}_4(\text{CO})_{12-n}^-$ (CNC $\text{H}_2\text{C}_6\text{H}_5$) $_n$	n=1 (e) 2087(m) 2045(vs) 2041(vs) 2032(sh) 2021(m) 2015(m) 2012(sh) 1886(vw) 1858(m) 1850(m) 1845(sh)	n=2 (e) 2069(m) 2065(m) 2027(vs) 2016(s) 2000(m) 1876(vw) 1845(m) 1836(m)	n=1 2176 2166(sh) n=2 2175 2143	78
	$[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$	1885(s, br)		$[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$	1882 (f)			56

Intensitäten: vw = sehr schwach, w = schwach, m = mittel, s = stark, vs = sehr stark, sh = Schulter, br = breit

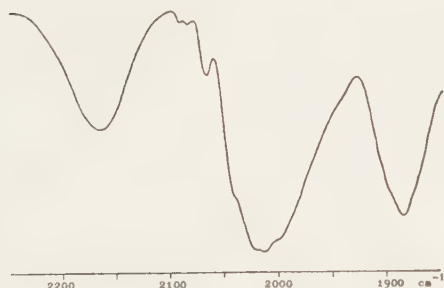
a) aufgenommen in n-Hexan, b) in $\text{C}_{16}\text{H}_{34}$, c) in H_2CCl_2 , d) in HCCl_3 , e) in Cyclohexan, f) in KBr

Intensitäten: vw = sehr schwach, w = schwach, m = mittel, s = stark, vs = sehr stark, sh = Schulter,
br = breit

- a) aufgenommen in n-Hexan, b) in $\text{C}_{16}\text{H}_{34}$, c) in H_2CCl_2 , d) in HCCl_3 , e) in Cyclohexan,
f) in KBr

dem fünf Isonitrilgruppen an ein Cobaltatom gebunden sind, nach den bisherigen Erfahrungen aus sterischen Gründen sehr unwahrscheinlich ist, tritt im IR-Spektrum (Abb.11) eine starke Bande bei 1885cm^{-1} auf, die dem Tetracarbonylcobaltat(-I)-Anion zuzuordnen ist. Das Zustandekommen der breiten, asymmetrischen Bande im Isonitrilabsorptionsbereich bei 2166cm^{-1} kann durch eine Überlagerung mehrerer Banden erklärt werden. Die Banden bei 2084cm^{-1} und 2067cm^{-1} lassen auf die Spezies $\text{Co}_4(\text{CO})_{11}(2\sim\text{NC})$ und $\text{Co}_4(\text{CO})_{10}(2\sim\text{NC})_2$ schließen, die breite stark strukturierte Bande zwischen 2060 und 1940cm^{-1} spricht ebenfalls für ein Gemisch aus Clusterverbindungen (72). Exakte Aussagen über die entstandenen Komplexverbindungen lassen sich jedoch aus dem IR-Spektrum nicht machen.

Abb.11: ν_{CO} - und $\nu_{\text{-N}\equiv\text{C}}$ -Absorptionen des Reaktionsprodukts von IN2 mit $\text{Co}_2(\text{CO})_8$



Das IR-Spektrum des Reaktionsprodukts von INi mit Dimangandodecacarbonyl (Abb.12) entspricht qualitativ dem aus $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ und DPBP. Es kann dahingehend interpretiert werden, daß ein Gemisch aus $\text{Mn}_2(\text{CO})_9(1\sim\text{NC})$, $\text{Mn}_2(\text{CO})_8(1\sim\text{NC})_2$ und $\text{Mn}_2(\text{CO})_7(1\sim\text{NC})_3$ entstanden ist. Die Vielzahl der

für diese Verbindungen zu erwartenden Banden erlaubt keine eindeutige Zuordnung aller Absorptionen. Die Bande bei 2085cm^{-1} weist jedoch auf das Mono-, die bei 2054cm^{-1} auf das Di-, sowie die bei 1945cm^{-1} und 1923cm^{-1} auf das Trisubstitutionsprodukt hin (vgl. Tab.4)

Abb.12: ν_{CO} - und $\nu_{\text{N}\equiv\text{C}}$ -Absorptionen des Reaktionsprodukts aus $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ und IN1.



b) Umsetzung mit Aromatenkomplexen

Während bei der direkten photochemischen Reaktion von Toluolchromtricarbonyl mit IN2 nur $\text{Cr}(\text{CO})_5(2\sim\text{NC})$ und $\text{cis-Cr}(\text{CO})_4(2\sim\text{NC})$ erhalten werden kann, liefert Methylcyclopentadienylmangantricarbonyl auf diesem Weg eine braune Substanz, die durch die Absorptionsbanden im IR-Spektrum bei 2117cm^{-1} ($\nu_{\text{N}\equiv\text{C}}$ und 1940 und 1881cm^{-1} (ν_{CO}) als Monosubstitutionsprodukt $(\text{h}^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{-CH}_3)\text{Mn}(\text{CO})_2(2\sim\text{NC})$ ausgewiesen wird (zum Vergleich: $(\text{h}^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{CNC}_6\text{H}_{11})$: 1949 , 1898cm^{-1} (ν_{CO}); 2120cm^{-1} (ν_{NC}), aufgenommen in Benzol (81)).

c) Umsetzung mit Metallcarbonylhalogeniden

Durch Umsetzung der "polymeren Isonitrile" mit Metallcarbonylhalogeniden läßt sich eine weitere Verbindungsklasse heterogenisieren. Die Pentacarbonylhalogenide des Mangans $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{X}$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$) liefern stets ein Gemisch aus $\text{Mn}(\text{CO})_4(\sim\text{NC})\text{X}$ und $\text{cis-Mn}(\text{CO})_3(\sim\text{NC})_2\text{X}$, wobei bei IN1 der Anteil an ersterer Verbindung stets

Tab. 5.1:

 ν_{CO} - und ν_{NC} -Absorptionsfrequenzen der Reaktionsprodukte aus Metallcarbonylhalogenverbindungen und INI bzw. IN2

Umsetzung von INI mit	Produkt(e)	ν_{CO} (cm^{-1})	ν_{NC} (cm^{-1})	Umsetzung von IN2 mit	Produkt(e)	ν_{CO} (cm^{-1})	ν_{NC} (cm^{-1})	Monomere Vergleichssubstanz	ν_{CO} (cm^{-1})	ν_{NC} (cm^{-1})	Lit.
$\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Cl}$	$\text{Mn}(\text{CO})_4^-$ (1-NC)Cl	2103 (m) 2223 (s) 1970 (m)	2206 (m)	$\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Cl}$	$\text{Mn}(\text{CO})_4^-$ (2-NC)Cl	2103 (w) 2023 (sh)	2207 (m)	$\text{Mn}(\text{CO})_4$ (NCCH ₃)Br s.u.	2105 (m) 2023 (m) 1950 (s, br)	2172 (m)	1
	$\text{cis-Mn}(\text{CO})_3^-$ (1-NC) ₂ Cl	2042 (s) 1991 (m) 1957 (s)	2186 (m)		$\text{cis-Mn}(\text{CO})_3^-$ (2-NC) ₂ Cl	2039 (s) 1990 (s) 1930 (s)	2207 (m) 2190 (m)	$\text{Mn}(\text{CO})_3$ (NCCH ₃) ₂ Br s.u.	2086 (w) 2097 (s) 1940 (s)	2220 (m) 2252 (m)	5,2
$\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Br}$	$\text{Mn}(\text{CO})_4^-$ (1-NC)Br	2099 (m) 2022 (s)	2203 (m)	$\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Br}$	$\text{Mn}(\text{CO})_4^-$ (2-NC)Br	2092 (w) 2022 (sh)	2205 (m)	$\text{Mn}(\text{CO})_4$ (NCCH ₃)Br	2105 (m) (a) 2023 (m)	2172 (m)	2
	$\text{cis-Mn}(\text{CO})_3^-$ (1-NC) ₂ Br	2040 (s) 1987 (s) 1940 (s)	2183 (m)		$\text{cis-Mn}(\text{CO})_3^-$ (2-NC) ₂ Br	2040 (s) 1987 (s) 1940 (s)	2205 (m) 2186 (m)	$\text{Mn}(\text{CO})_3$ (NCCH ₃)Br	2086 (w) 2097 (s) 1940 (s)	2220 (m) 2252 (m)	5,2
$(\text{h}^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Cl}$	$(\text{h}^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Mo}^-$ (1-NC)Cl	1957 (sh) 1977 (s) 1907 (s)	2163 (m, br)	$(\text{h}^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Cl}$	$(\text{h}^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Mo}^-$ (1-NC) ₂ Cl	1995 (sh) 1975 (s) 1907 (s)	2207 (sh) 2190 (m) 2128 (sh)	$(\text{h}^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Mo}(\text{CO})_2^-$ (NCCH ₃) ₂	1992 (m) (1) 1975 (vs) 1920 (s)	2190 (s)	5
$(\text{h}^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cl}$	$(\text{h}^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}^-$ (1-NC)Cl	1984 (w)	2184 (m)	$(\text{h}^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cl}$	$(\text{h}^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}^-$ (1-NC) ₂ Cl	1982 (w)	2191 (m)	$(\text{h}^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}(\text{CO})_2^-$ (NCCH ₃) ₂ Cl	1980 (c)	2163	5
$(\text{h}^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Br}$	$(\text{h}^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}^-$ (1-NC)Br	1982 (m)	2170 (m)	$(\text{h}^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Br}$	$(\text{h}^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}^-$ (1-NC) ₂ Br	1980 (w)	2165 (m)	$(\text{h}^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}(\text{CO})_2^-$ (NCCH ₃) ₂ Br	1969 (c)	2173	5
$(\text{h}^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}(\text{CO})_2\text{J}$	$(\text{h}^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}^-$ (1-NC)J	1976 (m)	2152 (m)	$(\text{h}^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}(\text{CO})_2\text{J}$	$(\text{h}^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}^-$ (1-NC) ₂ J	1972 (m)	2155 (m)	$(\text{h}^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}(\text{CO})_2^-$ (NCCH ₃) ₂ J	1969 (c)	2173	5
	$[(\text{h}^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}^-]$ (1-NC) ₂ J	2026 (w)	2200 (sh)		$[(\text{h}^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}^-]$ (1-NC) ₂ J	2026 (w)	2195 (sh)	$[(\text{h}^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}(\text{CO})_2^-]$ (NCCH ₃) ₂ J	2000 (c)	2200 (br)	5
$\text{Rh}_2(\text{CO})_4\text{Cl}_2$	$\text{Rh}(\text{CO})_2^-$ (1-NC)Cl	2067 (m) 2003 (s)	2186 (s)		$\text{Fe}(\text{CO})_4\text{J}_2$	2074 (m) 2020 (m)	2187 (br)	$\text{Rh}(\text{CO})_2^-$ (CNC(CH ₃) ₂) ₂	2003 (vs) (d) 2192 (vw) 2162 (vs)	2192 (vw) 2162 (vs)	5,7
					$\text{Fe}(\text{CO})_4\text{J}_2$	2074 (m) 2020 (m)	2187 (br)	$\text{Fe}(\text{CO})_2^-$ (CNC(CH ₃) ₂) ₂	2069 (m) (a) 2031 (m)	2202 (m) 2140 (vs)	5

Intensitäten: vs = sehr stark, s = stark, m = mittel, w = schwach, vw = sehr schwach, sh = Schulter,

br = breit

 a) aufgenommen in HClCl₃, b) in THF, c) in KBr, d) in Nujol

höher ist als bei IN2, wie aus den Intensitäten der ν_{CO} -Absorptionen ersichtlich ist. Aus $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{J}_2$ erhält man dagegen nur $\text{Fe}(\text{CO})_2(\sim\text{NC})_2\text{J}_2$, in dem beide Isonitrilgruppen trans zueinander angeordnet sind.

Die Cyclopentadienylverbindungen $(\text{h}^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Cl}$ und $(\text{h}^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2\text{X}$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$) liefern hauptsächlich die Monosubstitutionsprodukte $(\text{h}^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_2(\sim\text{NC})\text{Cl}$ und $(\text{h}^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})-(\sim\text{NC})\text{X}$. Zwei im IR-Spektrum des Reaktionsprodukts von $(\text{h}^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2\text{J}$ mit den Isonitrilen auftretende Banden bei $2200\text{cm}^{-1}(\text{sh})$ und $2016\text{cm}^{-1}(\text{w})$ weisen auf $[(\text{h}^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})(\sim\text{NC})_2]\text{J}$ hin. Ebenso lassen zwei Schultern der Bande bei 2207 und 2118cm^{-1} im Falle des Produkts aus $(\text{h}^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Cl}$ und IN2 auf höher substituierte Komplexe schließen; im Bereich der Carbonylstreckschwingungen ist jedoch keine Veränderung gegenüber der Verbindung aus IN1 zu erkennen. Reaktion mit dem dimeren Rhodiumkomplex $\text{Rh}_2(\text{CO})_4\text{Cl}_2$ führt bei Raumtemperatur zu einem Gemisch der Spezies $\text{Rh}(\text{CO})_2(1\sim\text{NC})\text{Cl}$ und $\text{Rh}(\text{CO})(1\sim\text{NC})_2\text{Cl}$. Eine derartige Monoisonitrilverbindung wurde bis jetzt noch nicht beschrieben; sie sollte auch wie die analoge Phosphinverbindung nicht sehr stabil sein, kann jedoch aufgrund der besonderen sterischen Gegebenheiten im Polymeren (einzelne Isonitrilfunktionen befinden sich in isolierten Stellungen, so daß eine Wechselwirkung untereinander nicht mehr möglich ist) erhalten werden.

2.2.2.3 Katalyseversuche

Die Produkte aus $\text{Ni}(\text{CO})_4$ und den "polymeren Isonitrilen" wurden auf ihre Fähigkeit zur Oligomerisierung von 2,3-Dimethylbutadien-(1,3), Phenylacetylen und Propiolsäureäthylester unter-

sucht. Es konnte jedoch keine Reaktion festgestellt werden. Die IR-Spektren der Katalysatoren zeigten nach der Umsetzung im Isonitril- und Carbonylbereich keine Banden mehr.

Dagegen ist das Produkt aus $\text{Rh}_2(\text{CO})_4\text{Cl}_2$ und IN1 bei der katalytischen Hydrierung von Cyclohexen bei Raumtemperatur und 50 at Wasserstoffdruck nach einer mehrstündigen Induktionsphase aktiv. Bei einer erneuten Verwendung erfolgt sofortige Reaktion unter Erwärmung. Das IR-Spektrum des Katalysators zeigt nach der ersten Reaktion im wesentlichen nur noch die Monocarbonylverbindung $\text{Rh}(\text{CO})(1\sim\text{NC})_2\text{Cl}$ (deutliche Abnahme der ν_{CO} -Absorption bei 2067cm^{-1}). Die Gesamtmenge von am Träger gebundener Carbonylverbindung hat sich ebenfalls deutlich vermindert.

Auch als Hydroformylierungskatalysator kann diese Verbindung verwendet werden, wenngleich hier drastische Bedingungen erforderlich sind (160°C , 30 at CO, 40 at H_2 , Substrat: Cyclohexen). Das Fehlen einer Isonitrilbande im IR-Spektrum des Katalysators nach der Reaktion, sowie die Lage der ν_{CO} -Absorptionen bei 2068 und 1993cm^{-1} lassen auf eine Reduktion der Isonitril- zur Methylaminofunktion schließen; die dabei entstehende Verbindung ist möglicherweise die katalytisch aktive Spezies.

Unter noch drastischeren Reaktionsbedingungen (180°C , 30 at CO, 40 at H_2) kann auch mit dem Produkt aus IN2 und $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ eine Hydroformylierung von Cyclohexen zu Hexahydrobenzaldehyd erreicht werden. Die schwarze Farbe des Katalysators nach der Reaktion, sowie fehlende Absorption im ν_{CO} - und $\nu_{\text{N}\equiv\text{C}}$ -Bereich lassen jedoch vermuten, daß die Katalyse auf Zersetzungsprodukte zurückzuführen ist.

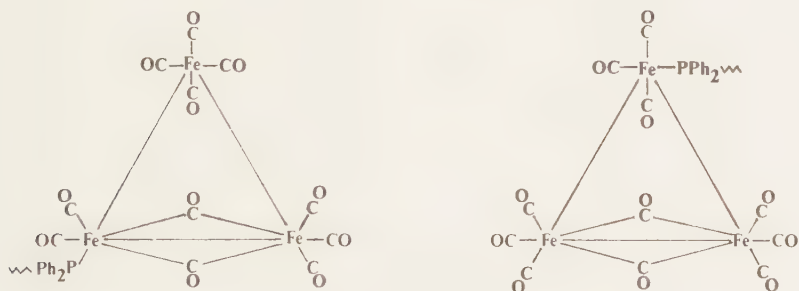
2.2.3 Heterogenisierte Metallcarbonylclusterverbindungen

Der Natur der chemischen Bindungen zwischen Atomen bzw. Molekülen an der Oberfläche eines Festkörpers kommt bei der heterogenen Katalyse eine Schlüsselrolle zu, da ihre Bildung und ihr Aufbrechen die steuernden Prozesse sind. Die adsorbierten Spezies sind dabei an ein oder mehrere nächstbenachbarte Oberflächenatome in einer wohldefinierten Konfiguration gebunden. Ihre Bindungen lassen sich mit den kovalenten Bindungen in Clustern vergleichen (88).

Geht man andererseits bei der Betrachtung von den definierten, katalytisch aktiven Zentren einer Oberfläche aus, so kann man diese auch als durch Bindung an den Festkörper heterogenisierte Clusterverbindungen bezeichnen. An Polymere über funktionelle Gruppen gebundene Übergangsmetallcarbonylcluster können so als ein weiteres Bindeglied zwischen homogenen und heterogenen Katalysatoren betrachtet werden. Collman et al. haben z.B. durch Bindung von $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$ und $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$ an "polymeres Phosphin" und nachfolgender Zersetzung, Hydrierungskatalysatoren erhalten, deren Aktivität auf den dabei gebildeten, sehr kleinen Metallpartikeln beruht (89). In dieser Arbeit wurden Metallcarbonylcluster des Eisens, Rutheniums und Osmiums über verschiedene funktionelle Gruppen an das Polymere gebunden und auf ihre Verwendbarkeit in der Katalyse untersucht.

Je nach Reaktionsdauer erhält man aus Trieisendodecacarbonyl mit DPBP, "polymerem Diop" (=PDiop, vgl. Einführung) und den "polymeren Isonitrilen" IN1 und IN2 Reaktionsprodukte, deren IR-Spektren (Tab.6) auf die gleichen Produkttypen schließen lassen. Bei genügend langem Einwirken des funktionalisierten Polymeren

auf den Cluster (12-24 h) tritt eine Spaltung der Metall-Metallbindung ein; es werden dieselben Reaktionsprodukte wie bei der Umsetzung mit $\text{Fe}(\text{CO})_5$ erhalten. Kurze Reaktionszeiten (1 h) führen daneben auch zu Spezies, in denen der Metalldreiring erhalten geblieben und ein CO substituiert worden ist. Die mit den von Angelici und Siefert (90) für Triphenylphosphin als Substituenten angegebenen, übereinstimmenden IR-Daten (Tab.6) zeigen, daß Substitution an den $\text{Fe}(\text{CO})_4$ - und $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Gruppen auftritt (91).



Ein typisches IR-Spektrum im ν_{CO} -Bereich zeigt Abb.13. Die zu erwartenden schwachen Absorptionen zwischen $1800\text{--}1850\text{cm}^{-1}$ der CO-Brücken werden nicht gefunden, sie werden von Banden des Liganden überdeckt. Die Reaktion von DPBP und IN1 mit $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ führt dagegen unabhängig von der Reaktionszeit zu einem Gemisch aus Verbindungen, in denen die Clusterstruktur erhalten bleibt und mononuklearen Spezies, was aufgrund der größeren Stabilität der Metall-Metallbindung in Ruthenium- gegenüber Eisenverbindungen zu erwarten ist. Im Falle des DPBP können als Produkte $\text{Ru}(\text{CO})_4(\sim\text{PPh}_2)$, $\text{Ru}(\text{CO})_3(\sim\text{PPh}_2)_2$ und $\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\sim\text{PPh}_2)_3$ für IN1

Abb.13: ν_{CO} -Banden für das Produkt aus $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ und DPBP nach einstündiger Reaktionszeit



$\text{Ru}(\text{CO})_4(1\sim\text{NC})$ und $\text{Ru}_3(\text{CO})_9(1\sim\text{NC})_3$ identifiziert werden, letzteres hauptsächlich durch die Bande bei 2020cm^{-1} . Anzeichen für niedriger substituierte Clusterverbindungen werden nicht gefunden (vgl. Tab.6).

Der tetranukleare Cluster $\text{H}_4\text{Ru}_4(\text{CO})_{12}$ reagiert mit Triphenylphosphin bei einer Temperatur unter 70°C zu einem Gemisch aus $\text{H}_4\text{Ru}_4(\text{CO})_{10}(\text{PPh}_3)_2$ und $\text{H}_4\text{Ru}_4(\text{CO})_9(\text{PPh}_3)_3$, bei Temperaturen darüber zu

$\text{H}_4\text{Ru}_4(\text{CO})_8(\text{PPh}_3)_4$. Das Monosubstitutionsprodukt läßt sich durch Reaktion von $\text{H}_4\text{Ru}_4(\text{CO})_{12}$ mit $\text{H}_4\text{Ru}_4(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ unter Wasserstoffdruck erhalten (92). Setzt man dagegen diese Verbindung mit dem "polymeren Phosphin" bei Raumtemperatur um, so läßt sich aus dem Auftreten von zwei Banden bei 2093 und 2085cm^{-1} im IR-Spektrum des Produkts (Abb.14) erkennen, daß ein Gemisch aus mono- und disubstituierten Spezies entstanden ist. Die Vielzahl der Banden im Carbonylstreckschwingungsbereich, die für diese Verbindungen erwartungsgemäß gefunden werden, erlauben es nicht, sie eindeutig zuzuordnen. Ebenso läßt sich das Auftreten von $\text{H}_4\text{Ru}_4(\text{CO})_9(\sim\text{PPh}_2)_3$ nicht vollkommen ausschließen (vgl. Tab.6).

Abb.14: ν_{CO} -Absorptionen des Reaktionsprodukts von $\text{H}_4\text{Ru}_4(\text{CO})_{12}$ mit DPBP



Der Osmiumcluster $\text{H}_2\text{Os}_3(\text{CO})_{10}$ hat in der letzten Zeit durch seine Reaktionen mit Olefinen (93) und Acetylenen (94) großes Interesse gefunden. Mit Triphenylphosphin reagiert $\text{H}_2\text{Os}_3(\text{CO})_{10}$ unter Addition zu $\text{H}_2\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\text{PPh}_3)$, das bei höherer Temperatur Kohlenmonoxid abspaltet und in $\text{H}_2\text{Os}_3(\text{CO})_9(\text{PPh}_3)$ übergeht (95). Durch Reaktion mit den Phosphingruppen in DPBP und dem "polymeren Diop" kann diese Verbindung in analoger Weise an das Polymere gebunden werden. Wichtig ist hierbei die Wahl des Lösungsmittels.

Führt man die Reaktion wie bei den löslichen Phosphinen in Pentan durch, in denen das Polymere nicht oder nur wenig quillt, so kann auch im Verlauf mehrerer Tage keine Umsetzung beobachtet werden (96). Die violette Lösung des Clusters in Tetrahydrofuran wird jedoch durch Zugabe von "polymerem Phosphin" schlagartig entfärbt. Dabei entsteht hauptsächlich Additions-, in geringer Menge auch Substitutionsprodukt:

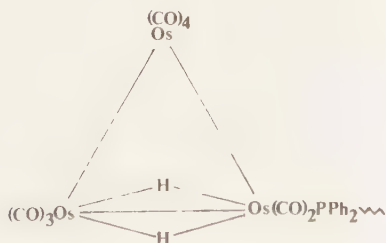
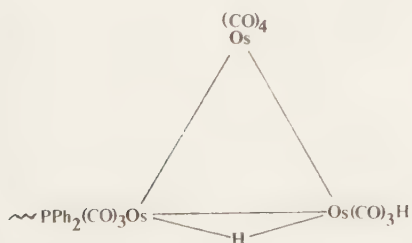


Tabelle 6: ν_{CO} -Frequenzen der Reaktionsprodukte aus Metallocarbonylclustern und funktionalisierten Polymeren

Reaktionspartner	Produkt(e)	ν_{CO} (cm^{-1})	ν_{NC} (cm^{-1})	Reakt.-zeit	Monomere Vergleichssubstanz	ν_{CO} (cm^{-1})	ν_{NC} (cm^{-1})	Lit.
$\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ + DPPP	$\text{Fe}(\text{CO})_4(\sim\text{PPh}_2)$	2045 (m) 1970 (m) 1940 (s) 1925 (s)	-	16 ^h	$\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{PPh}_3)$	2059 1984 1946	(a)	52
	$\text{trans-Fe}(\text{CO})_3(\sim\text{PPh}_2)_2$	1887 (m) 1868 (m)	-		$\text{trans-Fe}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2$	1897	(b)	52
	$\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ + DPPP	2045 (m) 1970 (w) 1940 (s) 1925 (s)	-	1 ^h	s.o.			
	$\text{trans-Fe}(\text{CO})_3(\sim\text{PPh}_2)_2$	1897 (w) 1868 (w)	-		s.o.			
	$\text{Fe}_3(\text{CO})_{11}(\sim\text{PPh}_2)$	2085 (w) 2030 (m) 2005 (m)	-		$\text{Fe}_3(\text{CO})_{11}(\text{PPh}_3)$	2088 (m) 2034 (s) 2013 (vs) 1825 (vw)		90
$\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ + IN1	$\text{Fe}(\text{CO})_4(1\sim\text{NC})$	2058 (m) 1996 (s) 1969 (s)	2187 (w, br)	16 ^h	$\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{CNCH}_3)$	2059 1993 1961	(b)	77
	$\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ + IN1	2058 (m) 1992 (s) 1965 (s) 1955 (s)	2180 (m, br)	1 ^h	s.o.			
$\text{Fe}_3(\text{CO})_{11}(1\sim\text{NC})$	$\text{Fe}_3(\text{CO})_{11}(1\sim\text{NC})$	2083 (w) 2027 (vs) 2010 (s)	2180 (m, br)		-	-		

$\text{Fe}_3(\text{CO})_{12} + \text{IN}_2$	$\text{Fe}(\text{CO})_4(2\sim\text{NC})$ (etwas $\text{Fe}_3(\text{CO})_{11}^-$ ($2\sim\text{NC}$) beobachtetbar)	2058(m) 1987(s) 1965(s)	2188(w, br)	16^h	s.o.
$\text{Fe}_3(\text{CO})_{12} + \text{IN}_2$	$\text{Fe}(\text{CO})_4(2\sim\text{NC})$	2058(m) 1990(sh) 1965(m)	2179(m, br)	1^h	s.o.
	$\text{Fe}_3(\text{CO})_{11}(2\sim\text{NC})$	2083(w) 2032(sh) 2012(s)	2179(m, br)	-	-
$\text{Ru}_3(\text{CO})_{12} + \text{DPPP}$	$\text{Ru}(\text{CO})_4(\sim\text{PPh}_2)$	2053(m) 1978(s, br) 1948(s)	-	$\text{Ru}(\text{CO})_4(\text{PPh}_3)$	2060(s) (c) 1980(m) 1940(vs) 1906(vw)
	$\text{Ru}(\text{CO})_3(\sim\text{PPh}_2)$	1900(w) 1880(w)		$\text{Ru}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2$	1903(s) (c) 1895(s)
	$\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\sim\text{PPh}_2)_3$	2053(m) 2045(m) 2020(m) 1978(s, br)		$\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\text{PPh}_3)_3$	2060 2040 2020 1980 1965 1958
$\text{Ru}_3(\text{CO})_{12} + \text{IN}_1$	$\text{Ru}(\text{CO})_4(1\sim\text{NC})$	2070(m) 1995(s, br) 1972(sv)	2177(m, br)	-	-
	$\text{Ru}_3(\text{CO})_9(1\sim\text{NC})_3$	2044(sh) 2052(s) 1995(s, br)	2177(m, br)	-	-

98

98

99

Reaktionspartner	Produkt(e)	ν_{CO} (cm ⁻¹)	Monomere Vergleichssubstanz	ν_{CO} (cm ⁻¹)	Lit.
$\text{H}_2\text{Ru}_4(\text{CO})_{12} + \text{DPBP}$	$\text{H}_2\text{Ru}_4(\text{CO})_{11}(\text{wPPh}_2)$ und $\text{H}_4\text{Ru}_4(\text{CO})_{10}(\text{wPPh}_2)_2$	2093(w) 2085(w) 2063(sh) 2052(sh) 2025(s) 2014(m) 2003(sh) 1995(m) 1982(sh) 1956(m) 1945(m)	$\text{H}_4\text{Ru}_4(\text{CO})_{12-n}(\text{PPH}_2)_n$ n=1 2094(m) 2086(w) 2067(s) 2057(s) 2053(sh) 2038(w) 2032(m) 2027(s) 2015(m) 2008(s) 1998(w) 1994(w) 1960(m)	n=2 2092(m) 2077(s) 2058(vs) 2050(s) 2035(s) 2017(vs) 2009(s) 1989(m) 1973(m) 1954(m)	(e) 100
$\text{H}_2\text{Os}_5(\text{CO})_{10} + \text{DPBP}$	$\text{H}_2\text{Os}_5(\text{CO})_{10}(\text{wPPH}_2)$ und $\text{H}_2\text{Os}_5(\text{CO})_9(\text{wPPH}_2)$	2104(m) 2090(w) 2065(s) 2047(s) 2020(vs, br) 2004(sh) 1995(sh) 1978(m) 1965(m)	$\text{H}_2\text{Os}_5(\text{CO})_n(\text{PPH}_2)_3$ n=9 2093(m) 2053(s) 2015(sh) 2012(vs) 2004(m) 1991(m) 1976(m) 1962(w)	n/10 2105(m) 2063(s) 2051(s) 2025(vs) 2017(vs) 2004(m) 1983(m) 1971(m)	(e) 95
$\text{H}_2\text{Os}_5(\text{CO})_{10} + \text{"PDiop"}$	$\text{H}_2\text{Os}_5(\text{CO})_{10}(\text{wPPH}_2)$ und $\text{H}_2\text{Os}_5(\text{CO})_9(\text{wPPH}_2)$	2104(m) 2090(w) 2064(s) 2048(s) 2020(vs) 2004(vs) 1980(sh) 1962(sh) 1945(sh)	s.o.		
$\text{H}_2\text{Os}_5(\text{CO})_{10} + \text{INI}$	$\text{H}_2\text{Os}_5(\text{CO})_{10}(\text{twNC})$	2099(m) 2056(s) 2048(s) 2013(s) 2002(sh) 1985(s)			

Intensitäten:

vs = sehr stark, s = stark, m = mittel, w = schwach, sh = Schulter, br = breit

a) aufgenommen in CCl_4 , b) HCCl_3 , c) NuJol , d) gesättigten Kohlenwasserstoffen, e) Cyclohexan

Die Banden im ν_{CO} -Bereich zeigen hauptsächlich das Vorliegen von $\text{H}_2\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\text{PPh}_2)_2$. Eine schwache Absorption bei 2090cm^{-1} weist auf die kohlenmonoxidärmere Spezies hin (Abb.15 und Tab.6).

Abb.15: ν_{CO} -Spektrum des Produkts aus DPBP und $\text{H}_2\text{Os}_3(\text{CO})_{10}$



"Polymeres Diop" wirkt auch hier als einzähniger Ligand und führt im wesentlichen zu denselben Produkten. Ein Vergleich der Intensitäten der beiden höchstwelligen ν_{CO} -Absorptionen zeigt zudem, daß hier ein größerer Anteil an Substitutionsprodukt entstanden ist (vgl.Tab.6).

Auch durch Reaktion mit "polymerem Isonitril" läßt

Abb.16: ν_{CO} -Absorptionen des Produkts aus IN1 und $\text{H}_2\text{Os}_3(\text{CO})_{10}$



sich diese Clusterverbindung an ein Polymeres binden. Das IR-Spektrum des Produkts (Abb.16) zeigt im ν_{CO} -Bereich die für eine Verbindung des Typs $\text{H}_2\text{Os}_3(\text{CO})_{10}\text{L}$ charakteristischen Banden. Im ν_{NC} -Bereich kann dagegen bis auf eine schwache Absorption bei 2147cm^{-1} , die auf einen Rest an freien Isonitrilfunktionen hinweist, keine Absorption beobachtet werden.

Zudem fehlen in der Litera-

tur genauere Daten über Reaktionsprodukte aus der Umsetzung von Isonitrilen mit $\text{H}_2\text{Os}_3(\text{CO})_{10}$. Es wird lediglich über die Bildung von $\text{H}_2\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\text{CN}-\text{CH}_3)$ berichtet, jedoch ohne nähere Angaben (97). Eine Zusammenfassung der IR-Daten der dargestellten Verbindungen gibt Tab.6.

Katalyseversuche:

Der Hydridocluster $\text{H}_2\text{Os}_3(\text{CO})_{10}$ katalysiert die Isomerisierung von Alkenen (101) und die katalytische Hydrierung endständiger C=C-Doppelbindungen (102). Über die katalytischen Eigenschaften seiner Triphenylphosphinderivate ist dagegen nichts bekannt. Das Reaktionsprodukt aus $\text{H}_2\text{Os}_3(\text{CO})_{10}$ und DPBP katalysiert nur unter drastischen Bedingungen (40at H_2 , 180°C) langsam die Hydrierung von Cyclohexen zu Cyclohexan, wobei sich der Katalysator zersetzt. Unter den bei der homogenen Katalyse mit $\text{H}_2\text{Os}_3(\text{CO})_{10}$ angewandten Bedingungen (5at H_2 , 70°C) werden weder α -Methylstyrol, noch Hexen-(1) angegriffen.

Rutheniumpentacarbonyl, Rutheniumcarbonylclusterverbindungen, sowie deren Phosphinderivate katalysieren Hydrierungs- (103) und Hydroformylierungsreaktionen (104). Auf dem Gebiet der heterogenisierten homogenen Katalysatoren wurde bereits die katalytische Hydrierung und Deuterierung von 1-Buten mit Trirutheniumdodecacarbonyl auf Siliciumdioxid untersucht (105). Von den hier aus $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ und $\text{H}_4\text{Ru}_4(\text{CO})_{12}$ und DPBP hergestellten Verbindungen erweist sich nur letztere als brauchbarer Katalysator. Das Produkt aus $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ und DPBP hydriert z.B. Cyclohexen erst bei 180°C und 50at H_2 , wobei es sich zersetzt. Durch Bindung an das "polymere Phosphin" heterogenisiertes $\text{H}_4\text{Ru}_4(\text{CO})_{12}$ hydriert bevorzugt nicht konjugierte, endständige C-C-Doppel- und Dreifachbindun-

Tabelle 7: Katalytische Reaktionen von an DPBP gebundenem $H_4Ru_4(CO)_{12}$

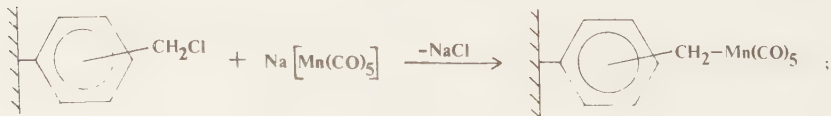
Substrat	Reaktionsbedingungen	Produkt(e)	Bemerkungen
Cyclohexen	120°C, 50at H_2	Cyclohexan	Induktionsphase 1 h, dann rasche Reaktion
n-Okten-(1)	120°C, 80at H_2	n-Okтан	langsam
2,3-Dimethylbutadien-(1,3)	180°C, 50at H_2	65% 2,3-Dimethylbuten-(1), 30% 2,3-Dimethylbuten-(2), 5% Dimethylbutan	rasch, Reaktion nach 65% Umsatz abgebrochen
a-Methylstyrol	180°C, 50at H_2	-	keine Reaktion
Penten-(2)	180°C, 50at H_2	-	keine Reaktion
Mesityloxid	180°C, 50at H_2	-	keine Reaktion
Phenylacethylen	100°C, 50at H_2	60% Styrol, 40% Äthylbenzol	sehr langsam, Reaktion nach 20% Umsatz abgebrochen
Propionsäureäthylester	100°C, 50at H_2	Propionsäureäthylester	langsam
Tolan	160°C, 60at H_2	-	keine Reaktion; (Lösungsmittel: Okтан)
Aceton	160°C, 50at H_2	-	keine Reaktion
Benzaldehyd	160°C, 70at H_2	-	keine Reaktion
Cyclohexen	180°C, 35at CO , 40at H_2	Hexahydrobenzaldehyd	sehr langsam, Zersetzung des Katalysators

gen. C=O-Doppelbindungen werden nicht angegriffen. Der Katalysator ist nach der Abtrennung aus dem Reaktionsgemisch wiederverwendbar, seine Aktivität nimmt jedoch ab. Er kann auch zur Hydroformylierung herangezogen werden, zersetzt sich jedoch bei den anzuwendenden, drastischen Bedingungen.

Einen Überblick über die Katalyseergebnisse gibt Tab. 7. Die Produkte aus $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ und den verschiedenen funktionalisierten Polymeren zeigen bei Raumtemperatur keinerlei katalytische Aktivität bei der Hydrierung unter 70-80 at Wasserstoff und bei der Oligomerisierung von Propiolsäureäthylester. Im letzteren Fall fehlen im IR-Spektrum des Katalysators nach der Reaktion die Banden im Carbonylstreckschwingungsbereich.

2.2.4 Polymere Verbindungen durch Alkylierung am Metall

Durch nukleophile Substitution des Chlors im Merrifield-Harz durch die anionischen Metallcarbonylverbindungen $\text{Na}[\text{Mn}(\text{CO})_5]$, $\text{Na}[\text{h}^5\text{C}_5\text{H}_5\text{M}(\text{CO})_3]$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) und $\text{Na}[\text{h}^5\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2]$ können auf direktem Weg ohne vorherige Einführung einer Donorfunktion Metallkomplexe an Polymere fixiert werden (44,106), z.B.



Diese Verbindungen lassen sich anhand ihrer IR-Spektren eindeutig nachweisen (Tab.8). Sie zeigen die zu erwartenden Banden im Carbonylstreckschwingungsbereich. Dazu fehlt die einer Deformationsschwingung der Chlormethylgruppe zuzuordnende Bande bei 1262cm^{-1} .

Tabelle 8: ν_{CO} -Absorptionsfrequenzen polymerer Alkylmetallcarbonylderivate

Umsetzung von Merri-field-Harz mit	Produkt	ν_{CO} (cm^{-1})	Monomere Vergleichssubstanz	ν_{CO} (cm^{-1})	Lit.
$\text{Na}[\text{Mn}(\text{CO})_5]$	$\sim\text{CH}_2\text{-Mn}(\text{CO})_5$	2105(m) 2042(sh) 2005(vs) 1978(sh)	$\text{PhCH}_2\text{Mn}(\text{CO})_5$	2110 2047 2016 1994	a) 107
$\text{Na}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_3]$	$\sim\text{CH}_2\text{Mo}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3$	2012(s) 1920(vs)	$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_3\text{CH}_3$	2020(vs) 1937(vs)	b) 108
$\text{Na}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{W}(\text{CO})_3]$	$\sim\text{CH}_2\text{-W}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3$	2008(s) 1910(vs)	$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{W}(\text{CO})_3\text{CH}_3$	2020(vs) 1930(vs)	b) 103
$\text{Na}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2]$	$\sim\text{CH}_2\text{-Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2$	2000(s) 1943(s)	$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CH}_3$	2010 1955	t) 108

Intensitäten: vs = sehr stark, s = stark, m = mittel, sh = Schulter

a) aufgenommen in Cyclohexan, b) in CCl_4

2.2.5 Polymerer Verbindungen durch Reaktion des Polymeren am koordinierten Liganden:

a) Isonitrile durch Alkylierung von Cyanokomplexen

Die Darstellung von Isonitrilkomplexen durch Alkylierung von Cyanokomplexen mit Alkylhalogeniden ist seit langem bekannt (109). Diese Methode läßt sich auch zur Synthese polymerer Verbindungen einsetzen. Durch Reaktion mit Merrifield-Harz als alkylierendem Agens können so aus $K[(h^5-C_5H_5)Fe(CO)(CN)_2]$ und $K[(h^5-C_5H_5)Mo(CN)_2(CO)_2]$ die Isonitrilverbindungen $(h^5-C_5H_5)Fe(CO)(CN)(1\sim NC)$ und $(h^5-C_5H_5)MoJ(CO)_2(1\sim NC)$ erhalten werden. Nach den Stickstoffanalysen erfolgt in beiden Fällen eine etwa 80%-ige Alkylierung. Ohne Zusatz von Jodid tritt keine Reaktion ein; die Nukleofugie des Chloridions gegenüber dem Jodid reicht offensichtlich nicht aus. Dieses Ergebnis stimmt mit den von Coffey bei den analogen Monomeren erhaltenen Resultaten überein (86). Zweifache Alkylierung, die im Falle des Eisenkomplexes zu der kationischen Verbindung $[(h^5-C_5H_5)Fe(CO)-(1\sim NC)_2]^+J^-$ führen würde, kann nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden, wenngleich zwei schwach ausgebildete Schultern im IR-Spektrum bei etwa 2210 und 2030cm^{-1} auftreten (vgl. auch das Reaktionsprodukt aus $(h^5-C_5H_5)Fe(CO)_2J$ und INi, S.30). Die ir-spektroskopischen Daten sind in Tabelle 9 zusammengefaßt.

Kaliumhexacyanoferrat-(II) reagiert unter diesen Bedingungen nicht. Alkylierungsprodukte des Hexacyanoferratanions lassen sich auch nicht durch Umsetzung von Hexacyanoferrat-(II)-säure mit Merrifield-Harz, dessen Chlormethylgruppe in eine Hydroxyme-

Tabelle 9:

Umsetzung von	Produkt(e)	$\nu_{\text{CO}}(\text{cm}^{-1})$	$\nu_{\text{N}=\text{C}}(\text{cm}^{-1})$	$\nu_{\text{C}=\text{N}}(\text{cm}^{-1})$	monomere Vergleichssubstanz	$\nu_{\text{C=O}}(\text{cm}^{-1})$	$\nu_{\text{N}=\text{C}}(\text{cm}^{-1})$	$\nu_{\text{C}=\text{N}}(\text{cm}^{-1})$	Lit.
$\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Cl}_2 + \text{K}^+ (\text{h}^5\text{-C}_5\text{H}_5)^- \text{Fe}(\text{CO})_2(\text{CN})_2]$	$(\text{h}^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{CN})_2]$	1987(vs)	2174(s)	2106(m)	$\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{h}^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2^- (\text{CN-CH}_2\text{-C}_6\text{H}_5)$	1980(a)	2155	2145	6
$\text{K}^+ (\text{h}^5\text{-C}_5\text{H}_5)^- \text{Mo}(\text{CO})_2(\text{CN})_2]$	$(\text{h}^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{CN})_2]$	1975(s) 1915(s)	2127(m, br)		$\text{Mo}(\text{h}^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2^- (\text{CNPh})$	2042(m) 1928(m) 1954(vs)	2108	-	110
$\text{K}^+ (\text{h}^5\text{-C}_5\text{H}_5)^- \text{Fe}(\text{CO})_2(\text{CN})_2]$	$(\text{h}^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2^- (-\text{CO-NH-CH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-f})$	2025(m) 1967(m)			$(\text{h}^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2 (-\text{CO-NH-CH}_3)$	2015(c) 1968	-	-	111
$\text{K}^+ (\text{h}^5\text{-C}_5\text{H}_5)^- \text{Mn}(\text{CO})_5(\text{NH}_2\text{-CH}_3)]\text{Cl}$	$\text{Mn}(\text{CO})_5(\text{NH}_2\text{-CH}_3)^- (-\text{CO-NH-CH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-f})$	2098(vw) 2000(sh) 1960(sh)			$\text{Mn}(\text{CO})_5(\text{CONHCH}_3)^- (\text{NH}_2\text{CH}_3)$	2071(m) 1995(s, br) 1964(s) 1993(s)	-	-	112
$\text{K}^+ (\text{h}^5\text{-C}_5\text{H}_5)^- \text{Mn}(\text{CO})_5(\text{NH}_2\text{-CH}_3)]\text{Cl}$	$\text{Mn}(\text{CO})_5(\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-f})\text{Cl}$	2027(s) 1927(s) 1905(s)			$\text{Mn}(\text{CO})_5(\text{Piperidin})_2^- \text{Br}^-$	2024(s) 1924(s) 1905(s)	-	-	113
$\text{K}^+ (\text{h}^5\text{-C}_5\text{H}_5)^- \text{Mn}(\text{CO})_5(\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-f})\text{Cl}$	$\text{Mn}(\text{CO})_5(\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-f})\text{Cl}$	2025(vs) 1926(vs) 1902(vs)			$\text{Mn}(\text{CO})_5(\text{Piperidin})_2^- \text{Br}^-$	s.o.			113

Intensitäten:

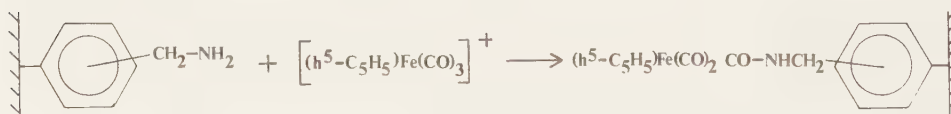
vs = sehr stark, s = stark, m = mittel, vw = sehr schwach, br = breit, sh = Schulter

(a) in Substanz aufgenommen, (b) in Cyclohexan, (c) in Methylcyclohexan, (d) in KBr, (e) in H_2CCl_2

thylgruppe übergeführt worden ist, unter Zusatz von Tetrafluoroborsäure darstellen.

b) Carboxamidokomplexe durch Reaktion des "polymeren Amins" an koordiniertem Kohlenmonoxid

Bei der Reaktion von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_3]\text{PF}_6$ mit "polymerem Amin" bildet sich die Carboxamidoverbindung durch Angriff der Aminofunktion des Polymeren am koordinierten Kohlenmonoxid als Hauptprodukt:

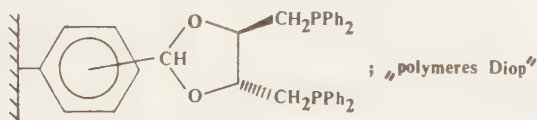


Mit der Manganverbindung $[(\text{CH}_3\text{NH}_2)\text{Mn}(\text{CO})_5]\text{Cl}$ wird nur in geringer Menge das Carbamoylderivat erhalten. Es kann im IR-Spektrum anhand einer sehr schwachen Absorption bei 2098cm^{-1} , sowie zwei Schultern bei 2000 und 1960cm^{-1} identifiziert werden. Hauptprodukt ist jedoch die cis-Tricarbonylverbindung $\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{Cl}$. Mit dem zweizähligen Diaminoderivat $\text{-NH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2$ wird die Tricarbonylverbindung $\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH-CH}_2\text{-C}_6\text{H}_4)_2\text{Cl}$ zum alleinigen Produkt. Die schwache Absorption der Carbamoylfunktion, die im IR-Spektrum im Bereich von $1650\text{-}1600\text{cm}^{-1}$ zu erwarten ist, kann in beiden Fällen nicht beobachtet werden, da das Polymere in diesem Bereich ebenfalls starke Absorptionen besitzt. Aus diesem Grund kann auch bei der Reaktion der Platinverbindung

$[(\text{PPh}_3)_2\text{PtCl}(\text{CO})]\text{BF}_4$ kein Produkt identifiziert werden, da in diesem Fall eine carbonylfreie Verbindung zu erwarten ist. Eine Zusammenstellung der ir-spektroskopischen Daten findet sich in Tabelle 9.

2.2.6 Polymere mit optisch aktiven funktionellen Gruppen als Liganden

Optisch aktiven Liganden gilt in der letzten Zeit im Hinblick auf asymmetrische Synthesen großes Interesse (vgl. Teil II). Auch Polymere mit optisch aktiven funktionellen Gruppen können zu diesem Zweck herangezogen werden. H.B.Kagan et al. (29) konnten Diop (2,3-O-Isopropyliden-2,3-dihydroxy-1,4-bis(diphenylphosphino)-butan) an ein Styrol-Divinylbenzolkopolymeres fixieren (vgl. S.8).

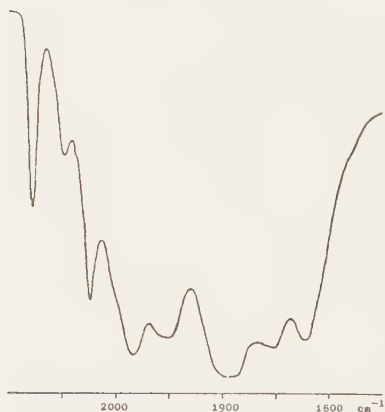


Rhodium-I-Komplexe mit diesen Polymeren liefern jedoch bei der katalytischen Hydrierung prochiraler Verbindungen Produkte mit geringerer optischer Reinheit als die analogen monomeren Verbindungen, was den hydrophoben Eigenschaften des Trägermaterials zugeschrieben wurde. Diese Vermutung konnten Stille et al. bestätigen, die als Träger ein Copolymeres aus Methacrylsäurehydroxyäthylester und Styrol verwendeten und damit den Monomeren vergleichbare Ergebnisse erzielten (30).

Umsetzung des "polymeren Diop" mit Nickeltetracarbonyl führt hauptsächlich zu monosubstituiertem Produkt, erkennbar an den Absorptionsfrequenzen bei 2067(m), 1996(s) und 1985(s)cm⁻¹. Eine Schulter bei 1945cm⁻¹ deutet auf disubstituierte Anteile hin, kann jedoch auch von einer der Ober- und Kombinationsschwingungen der Aromaten im Träger herrühren. Wie DPBP wirkt das Diphosphin hier auch nur als einzähniger Ligand (vgl. S.15).

Die Reaktion mit Dicobaltoctacarbonyl in Benzol liefert im Gegensatz zu DPBP außer dem "Basenprodukt", das anhand der breiten Bande im IR-Spektrum (Abb.17) bei 1890cm^{-1} identifiziert werden kann, eine Reihe weiterer Verbindungen, wie an der Vielzahl der Banden im ν_{CO} -Bereich hervorgeht. Eine starke Absorption bei 1952cm^{-1} weist auf $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{Phosphin})_2$, eine bei 2025cm^{-1} auf $\text{Co}_2(\text{CO})_7(\text{Phosphin})$ hin, die Banden bei 1854 und 1822cm^{-1} , sowie die bei 2048 und $2038(\text{sh})\text{cm}^{-1}$ lassen auf $\text{Co}_4(\text{CO})_{11}(\text{Phosphin})$ schließen. Eine genaue Zuordnung aller Banden kann jedoch nicht angegeben werden (vgl. auch S.18). Die Verbindung katalysiert die Hydroformylierung von α -Methylstyrol nicht (30at CO, 45at H_2 , 140°C).

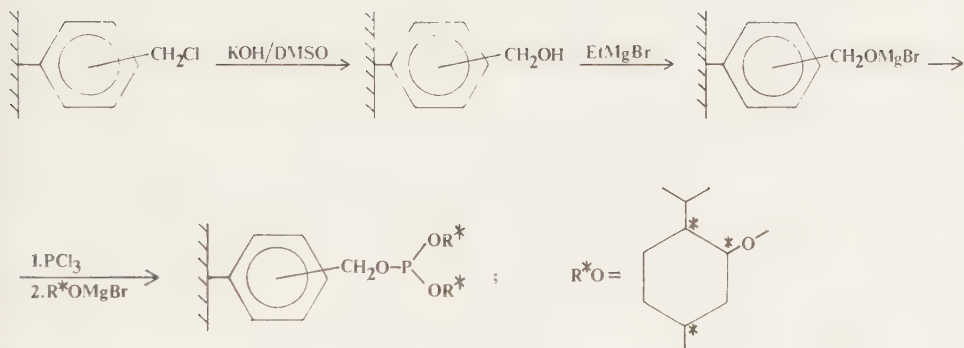
Abb.17: ν_{CO} -Spektrum des Produkts
aus $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ und
"polymerem Diop"



Lage der Banden: 2078, 2048, 2038(sh),
2025, 1983, 1952, 1893, 1854, 1822cm^{-1}

talisiert die Hydroformylierung von α -Methylstyrol nicht (30at CO, 45at H_2 , 140°C).

Aus dem monocyclischen Terpenalkohol Menthol als optisch aktiver Komponente läßt sich ein Polymeres mit einem optisch aktiven Phosphit als funktioneller Gruppe auf folgendem Wege herstellen:



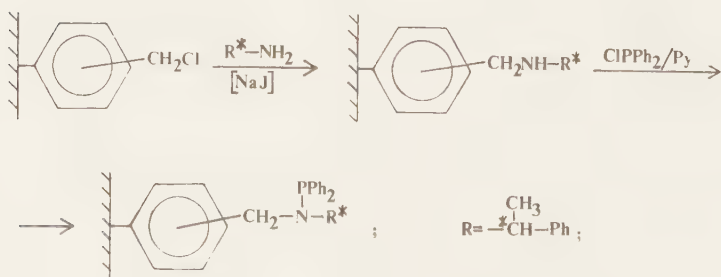
Hydrolyse der Chlormethylgruppe des Merrifield-Harzes mit KOH in Dimethylsulfoxid führt zu einem "polymeren Alkohol", der durch das Fehlen der Schwingung bei 1262cm^{-1} und das Auftreten einer Bande bei 3570cm^{-1} im IR-Spektrum identifiziert werden kann. Mit Äthylmagnesiumbromid kann daraus das Alkoholat gewonnen werden. Umsetzung mit Phosphortrichlorid und anschließend mit Mentholat liefert das gewünschte "polymere Phosphit".

Die Verbindung gibt mit Nickeltetracarbonyl die zu erwartende Tricarbonylspezies (ν_{CO} : $2073(\text{m})$, $2004(\text{s})$, $1996(\text{s})\text{cm}^{-1}$. Vgl. für $\text{Ni}(\text{CO})_3[\text{P}(\text{OCH}_3)_3]$ ν_{CO} : $2079, 2010, 2003$; in gesättigten Kohlenwasserstoffen (114)). Sie kann gleichzeitig als ein Beweis für die Phosphitgruppe im Polymeren dienen, da im IR-Spektrum des freien polymeren Liganden keine für die Phosphitfunktion spezifischen Absorptionsbanden eindeutig zugeordnet werden können. Sie erweist sich bei der katalytischen Oligomerisierung von Propiolsäureäthylester bzw. 1,3-Dimethylbutadien-(1,3) als nicht aktiv. Selbst nach mehrtägigem Rückflußkochen mit diesen Substraten in Toluol werden keine Anzeichen einer Reaktion gefunden. Das

Fehlen von Absorptionsbanden im ν_{CO} -Bereich des Katalysators zeigt, daß er sich dabei zersetzt.

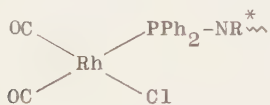
Durch Rühren mit $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ in Benzol erhält man ein Polymeres, in dem die $\text{Co}_2(\text{CO})_7$ -Einheit über die Phosphitgruppe an den Träger gebunden ist (ν_{CO} : 2080(m), 2025(m), 1987(s), 1955(m) cm^{-1}). Die Menge an gebundenem Carbonyl ist jedoch, wie auch bei der Nickelverbindung, im Vergleich zu den analogen DPBP-Derivaten verhältnismäßig gering, wie sich aus dem Verhältnis der Intensitäten der Carbonylbanden relativ zu den Ligandenbanden im IR-Spektrum ersehen läßt. Hydroformylierungsversuche mit α -Methylstyrol als Substrat (140°C, 45at H_2 , 30at CO) blieben ohne Erfolg.

Setzt man Merrifield-Harz zuerst mit (L)- α -Phenyläthylamin und anschließend mit Chlordiphenylphosphin um, so erhält man ein Polymeres mit einem chiralen Aminophosphin als funktioneller Gruppe:

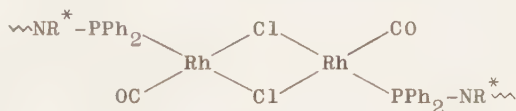


Im Spektrum dieser Verbindung fehlt, wie zu erwarten, die Bande bei 1261 cm^{-1} , dafür kann eine neue Bande bei 889 cm^{-1} der P-N-Schwingung zugeordnet werden (115). Außerdem läßt die Stickstoffanalyse auf eine vollständige Reaktion schließen.

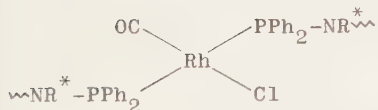
Umsetzung dieses Liganden mit einem Überschuß an $\text{Rh}_2(\text{CO})_4\text{Cl}_2$ führt zu einer Verbindung, deren IR-Spektrum im ν_{CO} -Bereich (2078(s), 2000(s), 1977(sh), 1965(sh) cm^{-1}) die Bildung von drei Komplexverbindungen anzeigt. Die beiden höherwelligen Absorptionen können der durch Spaltung der Chlorbrücken gebildeten cis-Dicarbonylspezies (a), die beiden Schultern bei 1977 bzw. 1965 cm^{-1} den Diphosphinverbindungen (b) bzw. (c) zugeordnet werden (116). Eine Verbindung vom Typ (d), die bei der Umsetzung in homogener Phase ebenfalls auftritt (117), kann hier ausgeschlossen werden.



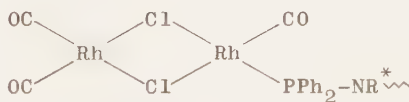
(a)



(b)



(c)



(d)

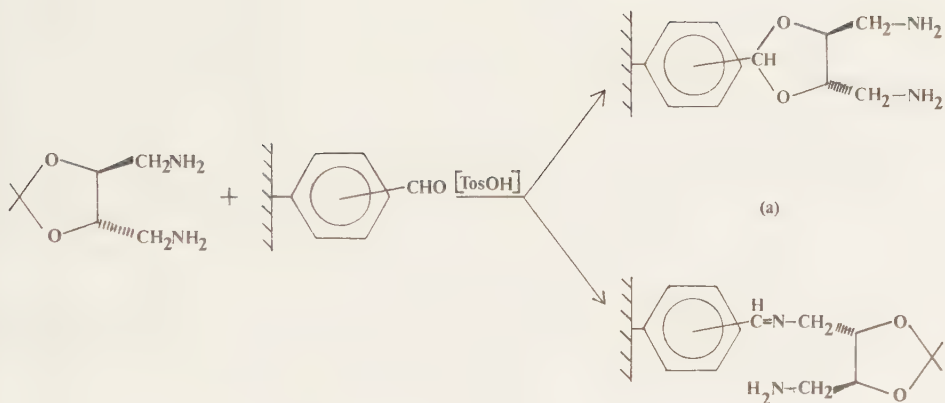
Diese Verbindung katalysiert die Hydrierung von Cyclohexen zu Cyclohexan. Die Reaktion verläuft nach etwa einstündiger Induktionsphase rasch und unter Erwärmung, der Katalysator zeigt im IR-Spektrum keine Veränderung. Die katalytische Hydrierung von Atropasäure erfordert dagegen unter diesen Bedingungen Aktivierung durch Natriumborarat und verläuft erheblich langsamer. Der Katalysator zeigt nach der Reaktion nur noch eine breite Bande bei 1985 cm^{-1} im IR-Spektrum, was eine Umlagerung in Verbindung (a) anzeigt. Eine optische Induktion wird nicht beobachtet.

Bei 100°C, 30at CO und 40at H₂ kann mit Hilfe dieser Verbindung α -Methylstyrol in 3-Phenylbutyraldehyd übergeführt werden. Im Kernresonanzspektrum des Produkts werden keine Hinweise auf das zweite mögliche Produkt, 2-Methyl-2-phenylpropionaldehyd gefunden. Auch hierbei kann keine optische Induktion durch den chiralen Liganden erzielt werden. Das IR-Spektrum des Katalysators nach der Reaktion (Abb.18) (ν_{CO} 2067(m), 2038(s), 2027(sh), 1995(m), 1770(m), 1722(m)) weicht völlig von dem der Ausgangsverbindung ab. Zwei tiefwellige Absorptionen bei 1770 und 1722cm⁻¹, die verbrückenden Kohlenmonoxidgruppen zuzuordnen sind, lassen auf eine Clusterverbindung schließen.

Abb.18: ν_{CO} -Absorption des Hydroformylierungskatalysators nach der Reaktion



Ausgehend von (L)-(+)-Weinsäure läßt sich das optisch aktive Diamin 2,3-O-Isopropyliden-2,3-dihydroxy-1,4-(L)-diaminobutan darstellen. Durch Umsetzung mit dem von Merrifield-Harz abgeleiteten "polymeren Aldehyd" kann ein weiteres Polymeres mit einer chiralen funktionellen Gruppe gewonnen werden. Das Diamin kann dabei sowohl als Acetal als auch als Schiff'sche Base (a) an den Träger gebunden werden.



Die Schiffbasenbildung kann durch eine schwache Absorption bei 1640cm^{-1} im IR-Spektrum nachgewiesen werden. Die der Acetalgruppierung zuzuordnenden Absorptionen bei 1232, 1210, 1160 und 1065cm^{-1} werden im Spektrum des Polymeren ebenso wie in der monomeren funktionellen Gruppe beobachtet. Zwei starke Absorptionen im Fingerprintbereich bei 1365 und 1275cm^{-1} , die auch im Spektrum von 2,3-0-Isopropyliden-2,3-dihydroxy-1,4-diaminobutan beobachtet werden, sind ein weiterer Beweis für die Bindung an das Polymere. Eine schwache Bande bei 1700cm^{-1} , die von der Carbonylgruppe des "polymeren Aldehyds" herrührt, sowie der niedrige Stickstoffgehalt des Polymeren (gef. 1,3%, ber. 4,65%) lassen auf eine nicht vollständige Reaktion schließen.

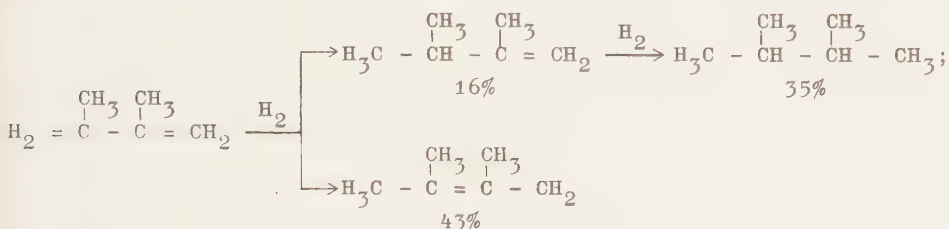
Durch Reaktion mit $\text{Rh}_2(\text{CO})_4\text{Cl}_2$ erhält man die cis-Dicarbonylverbindung $\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}(\text{a})$, in der (a) als einzähniger Aminligand auftritt. Das IR-Spektrum zeigt zwei starke Absorptionen im ν_{CO} -Bereich bei 2081 und 2006cm^{-1} (zum Vergleich: cis- $\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{NEt}_3)\text{Cl}$: ν_{CO} : 2030, 2002cm^{-1} , aufgenommen in Hexan; (118)). Die Verbindung kann als Katalysator zur Hydrierung und Hydroformylierung eingesetzt werden (vgl. Tab. 10). Bevorzugt werden dabei endständige $\text{C}=\text{C}$ -Doppel-

Tabelle 10: Katalyseergebnisse mit $\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl(a)}$ als Katalysator

Substrat	Reaktions- bedingungen	Produkt(e)	Bemerkungen
Cyclohexen	60at H_2 , 20°C	Cyclohexan	rasche Reaktion unter Erwärmung
Okten(1)	50at H_2 , 20°C	Oktan	rasch
α -Methylstyrol	50at H_2 , 20°C	Cymol	langsam
2,3-Dimethyl- butadien(1,3)	50at H_2 , 100°C	2,3-Dimethylbu- ten(2) 43%	Rest: 6% Ausgangsver- bindung, Dunkelfär- bung des Katalysators, bei 20°C
		2,3-Dimethylbu- ten(1) 16%	keine Reaktion
		2,3-Dimethylbu- tan 35%	
Penten(2)	50at H_2 , 20°C	-	keine Reaktion
2-Phenylbu- ten(2)	60at H_2 , 60°C	-	keine Reaktion
α -Methylzimt- säure	60at H_2 , 60°C	-	keine Reaktion
β -Methylzimt- säureäthylester	60at H_2 , 60°C	-	keine Reaktion, auch nicht nach Vorbehand- lung des Katalysators
Mesityloxid	80at H_2 , 20°C	4-Methylpenta- non(2)	rasch, nach Vorbehand- lung des Katalysators sonst langsam
Atropasäure	80at H_2 , 20°C	Hydratropa- säure	rasch, nach Vorbehand- lung des Katalysators keine optische Indukt.
Cyclohexen	30at CO , 40at H_2 , 100°C	Hexahydrobenz- aldehyd	langsam

*) siehe Text

bindungen oder gespannte Ringsysteme wie Cyclohexen angegriffen. Olefine, die weniger als zwei Wasserstoffatome an der Doppelbindung besitzen, werden nicht hydriert. Eine Ausnahme bildet Mesityloxid, das jedoch eine konjugierte C,O-Doppelbindung besitzt. Möglicherweise verläuft hier die Reaktion über eine 1,4-Addition zum Enol als Zwischenstufe. Die isolierte C-O-Doppelbindung wird nicht mehr angegriffen. Bei der Hydrierung von 2,3-Dimethylbutadien-(1,3) bildet sich

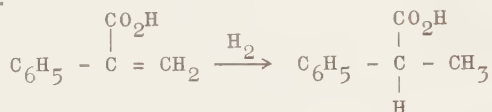


somit findet sowohl 1,2-, als auch 1,4-Addition des Wasserstoffs statt. Eine Umlagerung von 2,3-Dimethylbuten(2) ist unwahrscheinlich, da z.B. auch bei der Hydrierung von Okten(1) keine derartige Isomerisierung beobachtet wird. 2,3-Dimethylbutan entsteht aus dem 1,2-Additionsprodukt, wodurch der verhältnismäßig geringe Anteil an 2,3-Dimethylbuten(1) erklärt werden kann.

Aus der Produktverteilung ergibt sich, daß 1,2- und 1,4-Addition mit vergleichbarer Geschwindigkeit ablaufen.

Durch eine einfache Vorbehandlung des Katalysators läßt sich eine erhebliche Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit erreichen. Es geschieht durch kurzzeitiges Rühren des nicht bestickstofften Reaktionsgemisches im Autoklaven unter geringem Wasserstoffüberdruck (ca. 10at). Möglicherweise entstehen dabei geringe Mengen an feinstverteiltem Rhodiummetall. Dagegen spricht jedoch, daß die hierbei zu erwartende Hydrierung aromatischer Systeme nicht eintritt (89).

Unter diesen Bedingungen wird auch Atropasäure rasch zu Hydratropasäure hydriert, die ein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthält.



Es entsteht dabei jedoch nur das Racemat, eine optische Induktion durch den chiralen Liganden konnte nicht erreicht werden. Darüber hinaus kann $\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}$ (a) zur Hydroformylierung verwendet werden. Die Umsetzung unter den üblichen Bedingungen mit Cyclohexen als Substrat verläuft jedoch nur langsam.

2.3 Polyaminosäuren als Träger

Für metallhaltige Polypeptide und Proteine als Katalysatoren liefert die Natur eine Vielfalt eindrucksvoller Beispiele. Die aus ihnen aufgebauten Enzyme, meist durch Bindung an Zellstrukturen heterogenisiert, zeichnen sich nicht nur durch eine hohe Substratspezifität aus, sondern katalysieren auch Aufbau und Umwandlung chiraler Moleküle mit optischen Reinheiten von 100%. Die Chiralität von Polypeptiden und Proteinen – die Voraussetzung für die optische Induktion – wird dabei nicht nur durch ihre Primärstruktur, d.h. dem Aufbau aus fast ausschließlich L-Aminosäuren, sondern auch durch ihre Sekundärstruktur bewirkt, d.h. die Faltung der Kette, hervorgerufen durch Wasserstoffbrückenbindung zwischen den Amidgruppen einer Kette. So liefert z.B. die α -Helix einen eigenen Beitrag zur optischen Gesamtdrehung, der bei der Denaturierung, d.h. Entfaltung, wieder verschwindet. Derartige Sekundärstrukturen können auch bei ent-

sprechenden Modells-substanzen nachgewiesen werden. Bindet man z.B. Metallporphyrine über das Metall an die ϵ -Aminogruppe von Poly-L-Lysin, so läßt sich zeigen, daß dieses in einer α -helikalen Struktur vorliegt (40c).

Im Gegensatz zu Poly-L-Histidin, bei dem keine Reaktion beobachtet wird, liefert Poly-L-Lysin bei der Umsetzung mit $\text{Rh}_2(\text{CO})_4\text{Cl}_2$ die Dicarbonylspezies $\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}(\text{Poly-L-Lysin})$, in der das Rhodium über die ϵ -Aminofunktion des Lysins an das Polypeptid gebunden ist. Die Verbindung zeigt für $\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}(\text{Amin})$ die typischen ν_{CO} -Absorptionen bei 2072 und 2005cm^{-1} (vgl.S.52).

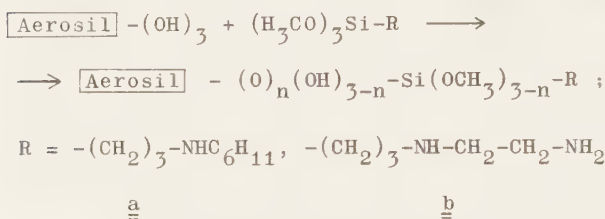
Katalyseversuche mit diesem Polymeren führen zu ähnlichen Ergebnissen wie im vorhergehenden Abschnitt, die Ergebnisse sind in Tabelle 11 zusammengefaßt. Bei der katalytischen Hydrierung von Atropasäure und der Hydroformylierung von α -Methylstyrol wird keine optische Induktion beobachtet.

Tabelle 11: Ergebnisse der Katalyseversuche mit $\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}(\text{Poly-L-Lysin})$ als Katalysator

Substrat	Reaktionsbedingungen	Produkt(e)	Bemerkungen
β -Methylzimtsäure-äthylester	60at H_2 , 180°C	-	keine Reaktion
2-Phenylbuten(2)	80at H_2 , 100°C	-	" "
Cyclohexen	45at H_2 , 100°C	Cyclohexan	-
	45at H_2 , 140°C	2,3-Dimethylbuten(1) 50%	-
		2,3-Dimethylbuten(2) 45%	-
		2,3-Dimethylbutan 5%	-
Atropasäure	75at H_2 , 80°C	Hydratropasäure	keine optische Induktion
α -Methylstyrol		3-Phenylbutyraldehyd	langsam, keine opt. Induktion

2.4 Aerosil als Träger

Durch Umsetzung von (2-Aminoäthyl)-aminopropyltrimethoxysilan bzw. Cyclohexylaminopropyltrimethoxysilan mit Aerosil können mit Aminogruppen funktionalisierte anorganische Polymere hergestellt werden.



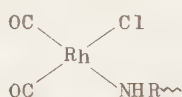
Aufgrund des zu großen mittleren Abstandes zwischen zwei Hydroxidgruppen an der Oberfläche des hier verwendeten Polymeren (ca. 6⁰Å) kondensiert hier nur jeweils eine Methoxygruppe (n=1). Je nach dem Mengenverhältnis von Silan zu Polymerem läßt sich eine unterschiedliche Besetzung erzielen: Ein Überschuß an Silan führt zu einem Träger, in dem jedes Silanmolekül mit einer oder zwei Hydroxidgruppen verbunden ist. Bei einem Verhältnis von 1 Mol Silan pro 3 Äquivalente Si-OH reagiert nur jede dritte Hydroxidgruppe.

Wegen der fehlenden Akzeptoreigenschaften des Stickstoffs im Gegensatz zum Phosphor, sind Verbindungen von Metallkomplexen niedriger Oxydationsstufen mit Aminen weniger stabil als mit Phosphinen. So können mit diesen "polymeren Aminen" von den Hexacarbonylen des Chroms, Molybdäns und Wolframs nur von letzterem stabile Verbindungen erhalten werden. Umsetzung des Monoamins führt ausschließlich zu einer Pentacarbonylverbindung, die des Diamins zu einem Gemisch aus Pentacarbonyl- und cis-Tetracarbonylprodukt.

Die Reaktionen mit anderen binären Metallcarbonylen, wie $\text{Fe}(\text{CO})_5$, $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ und $\text{Ni}(\text{CO})_4$ führen zu keinen Carbonylverbindungen.

Stabilere Produkte sind mit den Carbonylhalogenverbindungen des Mangans $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{X}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$), des Eisens, $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{J}_2$ und des Rhodiums, $\text{Rh}_2(\text{CO})_4\text{Cl}_2$ zu erwarten, in denen das Metall in einer höheren formalen Oxidationsstufe vorliegt (+1 bzw. +2).

$[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ liefert mit (a) unter Spaltung der Chloridbrücken ein Produkt



das als Hydroformylie-

rungskatalysator verwendet werden kann (120°C , 35at CO , 35at H_2 ; Substrat: Hexen(1)). Aus $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{J}_2$ und (b) erhält man cis- $\text{Fe}(\text{CO})_2\text{J}_2$ - (b). Das Intensitätsverhältnis der ν_{CO} -Banden von 1:1 läßt auf cis-Stellung der CO-Liganden schließen.



Die IR-Spektren der Reaktionsprodukte aus den Manganverbindungen lassen dagegen keine eindeutige Interpretation zu. Die starken Absorptionsbanden im Bereich von 2020 und 1920cm^{-1} können sowohl der neutralen Spezies $\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{Amin})_2\text{X}$ als auch der ionischen $[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{Amin})_3]\text{X}$ zugeordnet werden. Eine Schulter bei etwa 1900cm^{-1} der Produkte mit (b) als Amin spricht für erstere. Zwei schwache Absorptionen bei etwa 2080 und 1980cm^{-1} weisen daneben auf die Carboxamidoverbindung $\text{Mn}(\text{CO})_4(\text{Amin})(\text{CONR}_2)$ hin. Die ν_{CO} -Absorptionsfrequenzen sind in Tabelle 12 zusammengefaßt.

Tabelle 12: ν_{CO} -Absorptionen der Verbindungen von Metallcarbonylen und deren Derivaten mit funktionalisiertem Aerosil

Reaktionspartner	Produkt(e)	ν_{CO} (cm^{-1})	monomere Vergleichssubstanz	ν_{CO} (cm^{-1})	Li
$\text{W}(\text{CO})_6 + \text{(a)}$	$\text{W}(\text{CO})_5 \text{(a)}$	2067(w) 1968(w) 1921(s) 1871(m)	$\text{W}(\text{CO})_5(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NH}_2)$	2071 (a) 1974 1929 1894	17
$\text{W}(\text{CO})_6 + \text{(b)}$	$\text{W}(\text{CO})_5 \text{(b)}$	2069(w) 1975(w) 1922(s)	s.o.		
	$\text{W}(\text{CO})_4 \text{(b)}$	2003(w) 1875(s) 1846(sh) 1793(m)	cis- $\text{W}(\text{CO})_4(\text{Pyrrolidin})_2$	2002(w)(b) 1875(s) 1870(sh) 1808(m)	17
$\text{Fe}(\text{CO})_4\text{J}_2 + \text{(b)}$	$\text{Fe}(\text{CO})_2\text{J}_2 \text{(b)}$	2089(s) 2040(s)	$\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{Pyridin})_2\text{J}_2$	-	16
$\text{Rh}_2(\text{CO})_4\text{Cl}_2 + \text{(a)}$	$\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl} \text{(a)}$	2083(s) 2010(s)	$\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{Et}_3\text{N})\text{Cl}$	2090 (c) 2002	17
$\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Cl} + \text{(a)}$	siehe Text	2022(s) 1920(s)	$[\text{Mn}(\text{CO})_5(\text{Pyrrolidin})_3]\text{Br}$ vgl. auch Tab.10	2022s (d) 1912s	11
$\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Cl} + \text{(b)}$	siehe Text	2073(w) 2023(s) 1982(w) 1925(s) 1900(sh)	s.o. und Tab.10		
$\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Br} + \text{(a)}$	siehe Text	2088(w) 2023(s) 1987(w) 1917(s)	s.o. und Tab.10		
$\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Br} + \text{(b)}$	siehe Text	2072(w) 2027(s) 1985(w) 1924(s) 1904(sh)	s.o. und Tab.10		
$\text{Mn}(\text{CO})_5\text{J} + \text{(b)}$	siehe Text	2025(s) 1993(w) 1919(s) 1900(sh)	s.o. und Tab.10		

Intensitäten:

s = stark, m = mittel, w = schwach, sh = Schulter

(a) aufgenommen in HCCl_3 (b) in Nitromethan (c) in Hexan (d) in KBr

II Metallkomplexe mit chiralen Liganden in der homogenen Katalyse

1848 gelang es Pasteur erstmals, eine chirale Verbindung, Natriumammoniumtartrat, in die enantiomeren Formen zu trennen (180). Neben den Methoden der Racematspaltung sind seither eine Reihe von Verfahren für die Darstellung optisch aktiver Verbindungen entwickelt worden. Dazu gehören z.B. die diastereoselektive Synthese, sowie die Verwendung optisch aktiver Lösungsmittel (119) und Reagentien.

Der von der Natur vorgezeichnete Weg, nach dem Vorbild der Enzyme asymmetrische Katalysatoren herzustellen, mit denen es möglich ist, optisch aktive Stoffe in beliebiger Menge zu synthetisieren, führte erst 1956 zum Erfolg. Damals gelang Akabori, Sakurai, Izumi und Fuji mit einem auf Seide aufgezogenen Palladium-Katalysator in heterogener Phase die asymmetrische Hydrierung von Oxim- und Oxazolonderivaten mit optischen Ausbeuten bis zu 35% (120,121).

Zwölf Jahre später berichteten Knowles und Sabacky (122), sowie Horner, Siegel und Büthe (123) über die ersten enantioselektiven homogenen Hydrierungen. Seither sind eine Reihe von Katalysatoren zur asymmetrischen Hydrierung (124,129-162), Hydroformylierung (163-168), Hydrosilierung (124-128), Dimerisierung und Codimerisierung (124), um nur einige Anwendungsgebiete zu nennen, entdeckt und untersucht worden.

Die weitaus meisten in der Zwischenzeit erschienenen Veröffentlichungen berichten über enantioselektive Hydrierungen. Die dabei verwendeten Katalysatorsysteme bestehen zumeist aus Rho-

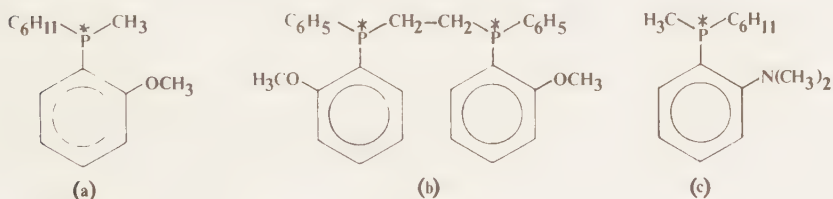
dium(I)-Komplexen mit chiralen Phosphinen als Liganden. Daneben wurden auch Bis-(dimethylglyoximato)cobalt-(II)-Komplexe mit chiralen Stickstoffbasen, wie Chinin in homogener benzolischer Lösung (129,130) oder in einem Benzol-Wassergemisch zur Hydrierung von Benzil zu Benzoin eingesetzt. Die dabei erzielten optischen Ausbeuten liegen zwischen 0,5 und 70%. Ein Cyanocobalt-(II)-Komplex mit einem koordinierten optisch aktiven Diamin katalysiert die Hydrierung von Atropasäure zu Hydratropasäure mit optischen Ausbeuten bis zu 7% (132). Diese Katalysatoren sind von der wirtschaftlichen Seite her interessant, da statt des teuren Rhodiums das wesentlich billigere Cobalt verwendet wird.

Abley und McQuillin (133) setzten ein Katalysatorsystem ein, das durch Reduktion von $\text{RhCl}_3(\text{py})_3$ mit Natriumboranat unter Zusatz optisch aktiver Formamide in situ hergestellt wurde. Bei der katalytischen Hydrierung von β -Methylzimtsäuremethylester zu β -Phenylbuttersäuremethylester wurden optische Ausbeuten bis zu 60% erzielt.

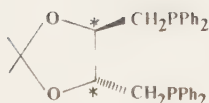
Die höchsten optischen Ausbeuten wurden bisher mit Rhodium-(I)-Verbindungen mit chiralen Phosphinen (134-162) als Liganden erreicht. Die aktive Spezies wird dabei meist in situ durch Zugabe des Phosphins zu einem $[\text{Rh}(\text{Olefin})_2\text{Cl}]_2$ -Komplex erhalten. Als Substrate werden hauptsächlich Acrylsäurederivate, wie α -Acetamidoacrylsäure oder α -Acetamidozimtsäure verwendet, die zu Aminosäurederivaten hydriert werden, aber auch die Hydrierung von C=O- (135-140) und C=N-Doppelbindungen (134-136) ist untersucht worden.

Bei den sog. "Horner-Phosphinen" $\text{PR}_1\text{R}_2\text{R}_3$ (137-139,141-143, 150) ist der Phosphor das Chiralitätszentrum; auch Phosphine mit

optisch aktiven Resten PR^*R_2 werden eingesetzt (134-136, 140, 144, 145, 152-162). Während die Synthese der "Hornerphosphine" meist sehr kompliziert ist, können letztere, ausgehend von chiralen Naturstoffen, oft auf einfachem Weg gewonnen werden. Aus beiden Klassen gibt es Beispiele für enantioselektive Hydrierungen mit optischen Ausbeuten von über 90%. Von den "Hornerphosphinen" sind besonders Derivate mit o-Methoxyphenylresten reaktiv. Knowles et al. konnten mit den Phosphinen (a) und (b) optische Ausbeuten von 90% (141) bzw. 96% (142) erzielen. Ersatz der Methoxygruppe durch eine Dimethylaminogruppe führt zu einem Phosphin (c), das ebenfalls hohe optische Ausbeuten liefert (143).



Von den Phosphinen mit chiralen Resten haben sich Diphosphine als die besten Induktoren erwiesen. Das erste, 2,3-0-Isopropyliden-2,3-dihydroxy-1,4-bis(diphenylphosphino)butan ("Diop"), synthetisierten Kagan und Dang (144) ausgehend von L-(+)-Weinsäure. Seine katalytischen Hydrierungsreaktionen wurden eingehend untersucht (134-136, 140, 144, 145, 152-162). So konnte gezeigt werden, daß die hohen optischen Ausbeuten (bis über 90%) nicht wie im Falle des Phosphins (a) durch die beiden Sauerstoffatome im Molekül bewirkt werden, da trans-1,2-Bis(diphenylphosphinomethyl)pentan (d) dieselben Ergebnisse lieferte (160).

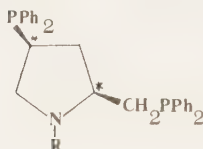


Diop

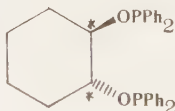


(d)

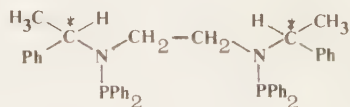
Ausgehend von Prolin läßt sich das Phosphin (e) synthetisieren, das ebenfalls optische Ausbeuten bis zu 91% liefert (146). Die mit einem chiralen Diphosphinit (f) (147) und Aminophosphin (g) (148) erzielten Ergebnisse lassen sich mit denen von Diop vergleichen.



(e)

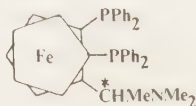


(f)



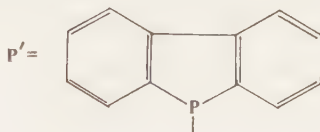
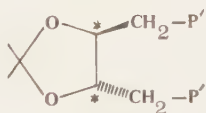
(g)

Auch mit einem Ferrocenderivat (149) lassen sich hohe optische Ausbeuten erreichen. Rhodium-(I)-Komplexe mit (S)- α -[(R)-1',2-bis(diphenylphosphino)ferrocenyl]äthyltrimethylamin (h) als Liganden liefert bei der katalytischen Hydrierung von α -Acetamidozimtsäure bis zu 92% N-Acetyl-(S)-phenylalanin.



(h)

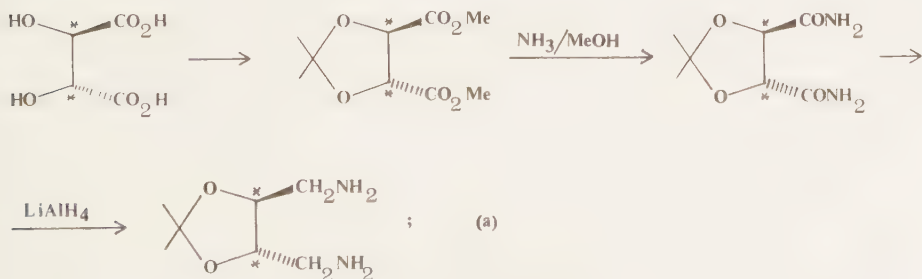
Viele dieser chiralen Liganden wurden auch auf ihre Fähigkeit zur asymmetrischen Induktion bei Hydroformylierungsreaktionen untersucht (163-168). Die optischen Ausbeuten liegen hierbei jedoch niedriger als die bei Hydrierungen erzielten. Das bisher beste Ergebnis erreichten Tanaka, Ikeda und Ogata (164) mit dem dem Diop verwandten Phosphin (i). Es lieferte zusammen mit Rhodium-(I)-Verbindungen bei der Hydroformylierung von Styrol und Butenen optische Ausbeuten von 17-44%.



(i)

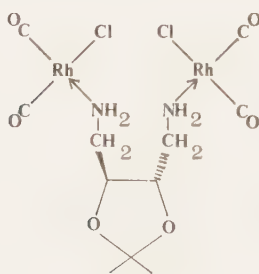
1) L-(-)-2,3-O-Isopropyliden-2,3-dihydroxy-1,4-diaminobutan als chiraler Ligand

Ausgehend von L-(+)-Weinsäure läßt sich auf folgendem Reaktionsweg ein chirales Diamin darstellen:

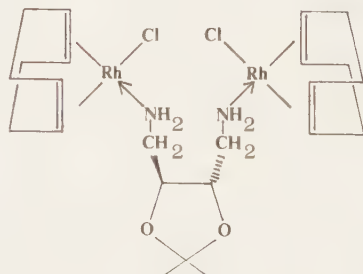


Die Veresterung der Weinsäure unter gleichzeitiger Acetalisierung nach Carmack und Keller (173) führt zu L-(-)-2,3-O-Isopropyliden-weinsäuredimethylester. Durch Umsetzung mit Ammoniak kann daraus das Amid gewonnen werden. Reduktion mit Lithiumalanat liefert dann das gewünschte Amin (a), eine farblose, schwach nach Amin riechende Flüssigkeit mit einem Drehwert von $[\alpha]_D^{20} = -21,47^\circ$ (δ_{CH_3} 8,5, δ_{CH_2} 7,2, δ_{CH} 3,9; in D_2O gegen e-TMS als Standard gemessen).

Mit den Rhodium-(I)-Verbindungen $Rh_2(CO)_4Cl_2$ und $COD_2Rh_2Cl_2$ lassen sich durch Spaltung der Chloridbrücken die Komplexe Chloro-dicarbonylrhodium(I)- μ -(2,3-O-isopropyliden-2,3-dihydroxy-1,4-diaminobutan)-chloro-dicarbonylrhodium(I) (b) (ν_{CO} : 2090, 2010 cm^{-1} , Nujol) und Chloro-cyclooctadien(1,5)-rhodium(I)- μ -(2,3-O-isopropyliden-2,3-dihydroxy-1,4-diaminobutan)-chloro-cyclooctadien(1,5)-rhodium(I) (c) darstellen, in denen das Diamin als einzähniger Brückenligand auftritt.



(b)



(c)

Beide Produkte können zur katalytischen Hydrierung und Hydroformylierung eingesetzt werden. Bei der Verwendung prochiraler Verbindungen als Substrate läßt sich jedoch keine optische Induktion erzielen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 13 zusammengefaßt.

Tabelle 13:

a) Katalysatorversuche mit dem Komplex (b) als Katalysator

Substrat	Reaktionsbedingungen	Produkt	Bemerkungen
Cyclohexen	80at H ₂ , 60°C	Cyclohexan	Zersetzung des Katalysators unter Metallabscheidung; langsam
a -Methylstyrol	35at CO, 40at H ₂ , 80°C	3-Phenylbutyraldehyd	Bei einem Umsatz von 30% abgebrochen; keine optische Induktion
2,3-Dimethylbutadien-(1,3)	35at CO, 40at H ₂ , 100°C	-	keine Reaktion

b) Katalyseversuche mit (c) als Katalysator

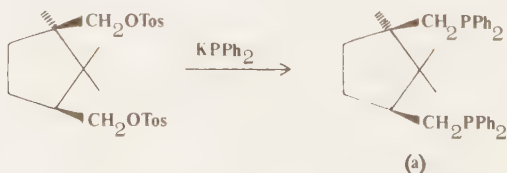
Substrat	Reaktionsbedingungen	Produkt	Bemerkungen
Cyclohexen	80at H ₂ , RT	Cyclohexan	Zersetzung des Katalysators unter Metallabscheidung; langsam
Atropasäure	80at H ₂ , RT	Hydratropasäure	Zersetzung des Katalysators unter Metallabscheidung; keine optische Induktion
Cyclohexen	35at CO, 35at H ₂ , 100°C	Hexahydrobenzaldehyd	-

Die Verbindung (a) kann auch als Aminkomponente in dem System $\text{Co}^{2+}/\text{CN}^-/\text{Amin}$ verwendet werden. Die katalytische Hydrierung von Atropasäure unter den von Ohgo, Kobayashi, Takeuchi und Yoshimura (132) angewendeten Bedingungen verläuft etwa 100mal rascher als von diesen Autoren berichtet. Eine optische Induktion wird nicht beobachtet.

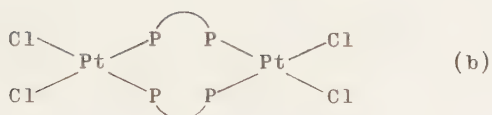
2) Phosphinhaltige Terpenderivate als optisch aktive Liganden (174)

Durch gezielte Modifikation der von den bicyclischen Terpenen Bornan und Pinan abgeleiteten chiralen Verbindungen d-(+)-Campher, (-)-Nopinylamin und (-)-Pinan-3-carbonsäure lassen sich die optisch aktiven zweizähligen Phosphine (a-c) darstellen. Aus d-(+)-Campher entsteht durch Oxidation (+)-Camphersäure, die in 1,2,2-Trimethyl-1,3-bis(hydroxymethyl)cyclopentanditosylat übergeführt werden kann (175).

Umsetzung dieser Verbindung mit Kaliumdiphenylphosphid liefert 1,2,2-Trimethyl-(1R, 3S)-1,3-bis(diphenylphosphinomethyl)cyclopentan (a) als farbloses Öl.



Zur näheren Charakterisierung kann (a) mit $\text{PtCl}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{CN})_2$ umgesetzt werden; dabei entsteht unter Substitution die dimere 1:1-Verbindung (b):

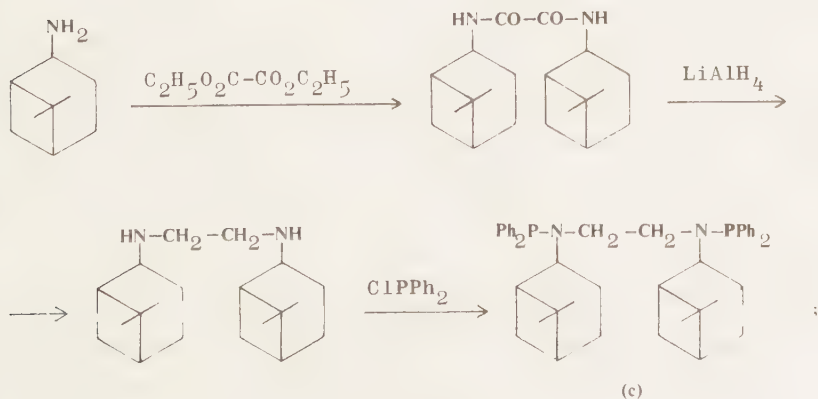


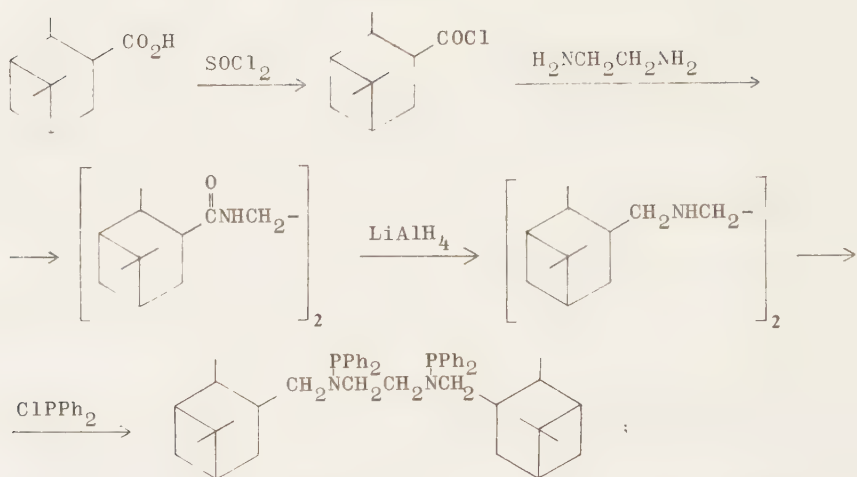
In Übereinstimmung mit einer cis-PtCl_2 -Gruppe werden im IR-Spektrum zwei $\nu\text{Pt-Cl}$ -Banden ($310,285\text{cm}^{-1}$, fest in KBr) gefunden.

Nach Molmassebestimmungen dissoziiert der Komplex in Lösung allmählich.

Eine Lösung von (a) mit $[\text{Rhodium}(\text{Cycloocten})_2\text{Cl}]_2$ in Toluol/Äthanol ($\text{Rh/P} = 1:2$) katalysiert die Hydrierung (1 at H_2 , 20°C) von α -Acetamidozimtsäure zu N-Acetyl-(S)-phenylalanin und von Atropasäure zu (S)-Hydratropasäure mit einer optischen Reinheit von 7 bzw. 4%. Die Hydroformylierung (1 at; $\text{CO/H}_2 = 1:1,80^\circ\text{C}$) von α -Methylstyrol in Benzol mit einer Lösung von $\text{HRh}(\text{PPh}_3)_3\text{CO}$ und (a) ($\text{Rh}/(\text{a}) = 1:10$) liefert 3-Phenylbutyraldehyd (Ausbeute 30%) mit einem Drehwert von $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -0,22^\circ$ ($c = 28$; Äther).

Ausgehend von (-)Nopinylamin bzw. (-)Pinan-3-carbonsäure können die optisch aktiven Aminophosphine (c) und (d) wie folgt erhalten werden:





(d)

(c) und (d) katalysieren mit $[\text{Rh}(\text{Cycloocten})_2\text{Cl}]_2$ die Hydrierung von α -Acetamidozimtsäure zu N-Acetylphenylalanin. Es kann jedoch im Gegensatz zu dem aus α -Phenyläthylamin dargestellten Phosphin (148) keine optische Induktion beobachtet werden.

EXPERIMENTELLER TEIL

Allgemeine Vorbemerkungen

1. Arbeitsmethodik

Alle Metallkomplexsynthesen und Katalysen wurden in absoluten, stickstoffgesättigten Lösungsmitteln unter einer Stickstoffschutzgasatmosphäre durchgeführt. Falls dies auch bei der Darstellung der Liganden notwendig war, wird in der Arbeitsvorschrift darauf hingewiesen. Bei den photochemischen Umsetzungen wurde ein Quecksilber-Hochdruckbrenner, Typ TQ 150 (Fa. Original Hanau) verwendet.

2. Physikalische Messungen

Die IR-Spektren wurden mit einem Perkin-Elmer Gitterspektrometer Modell 325, die ^1H -NMR-Spektren mit einem Varian Spektrometer Modell EM 360, die ^{31}P -NMR-Spektren mit einem Varian Spektrometer Modell HA 100 aufgenommen. Die optischen Drehwerte wurden mit einem Zeiss Polarimeter Modell PSE 1 gemessen. Die Durchführung der C, H, N-Elementaranalysen erfolgte im Institut für anorganische Chemie der Universität München, Metall und sonstige Analysen im Labor von Dr. E. Pascher, Bonn.

I Reaktionen mit polymeren Liganden

1 Beschreibung des verwendeten Trägermaterials

Merrifield-Harz wurde von der Fa. Merck, Darmstadt bezogen. Es handelt sich dabei um ein chlormethyliertes, makroporöses, mit 2% Divinylbenzol vernetztes Polystyrol. 60% der Poren besitzen einen Radius von 50-250 Å, das gesamte Porenvolumen beträgt 0,40ml/g, die Oberfläche $56\text{m}^2/\text{g}$. Weitere Daten sind:

Korngröße: 0,2-0,5mm, Schüttvolumen: 2,5ml/g.

Das Polymere enthält 5,8% Chlor, davon sind 5,05% als Chlormethylgruppe gebunden (69). Unter der Annahme, daß jede 6. Styrolgruppe eine Chlormethylgruppe trägt, errechnet sich ein Wert von 5,28% Cl. Darauf bezogen entsprechen dann einem Val etwa 675g des Polymeren.

Das verwendete Merrifield-Harz ist in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslich.

Poly-L-Lysinhydrobromid wurde nach E. Katchalski (176) aus L-Lysin hergestellt. Das freie Polypeptid wurde daraus durch Versetzen seiner wässrigen Lösung mit Natriumcarbonat und Gel-filtration an Sephadex G50 gewonnen. Das Polymere wurde im Hochvakuum bei Raumtemperatur getrocknet. Es ist in organischen Lösungsmitteln unlöslich. Poly-L-Hystidin wurde von der Fa. Miles Laboratories LTD, Slough, England, bezogen.

Als anorganischer Träger wurde Aerosil "Standard", Degussa 1965 verwendet. Es besitzt eine Oberfläche von $227\text{m}^2/\text{g}$, 100g des Polymeren enthalten ca. 100mVal Siliciumhydroxidgruppen.

2. Darstellung der Komplexe mit DPBP

2.1 Darstellung von DPBP

Kaliumdiphenylphosphid wird nach Issleib und Tschach (43) aus 10g (38 mmol) Triphenylphosphin und 3,9g (0,1 mol) Kalium durch Rückflußkochen in absolutem Dioxan unter Stickstoff hergestellt. Nach dem Trocknen im Hochvakuum können 11,3g (31 mmol; 81%) $\text{KPPh}_2 \cdot 2 \text{ Dioxan}$ isoliert werden.

Das Produkt wird in 100ml THF gelöst, mit 15,9g (28 mval) Merrifield-Harz versetzt und die Suspension 18 Std. bei Raum-

temperatur gerührt. Anschließend wird das Polymere zusammen mit ausgefallenem Kaliumchlorid abfiltriert, mit Wasser, Äthanol und Äther gründlich gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Bei diesem Verfahren wird alles Chlor substituiert. Der Phosphorgehalt des Polymeren beträgt 4,27%. Unter der Annahme, daß statistisch an jede 5. Styroleinheit eine Diphenylphosphingruppe gebunden ist, errechnet sich ein Wert von 4,32%. Darauf bezogen entsprechen dann einem Val etwa 720g des Polymeren. Im Einklang mit den analytischen Daten des Polymeren müssen etwa 15% der Diphenylphosphingruppen am Kern gebunden sein.

2.2 Darstellung der Komplexe:

2.2.1 Umsetzung mit binären Metallcarbonylen

a) Photochemische Reaktion von $M(CO)_6$ ($M = Cr, Mo$) mit DPBP:
210mg (0,3 mval) DPBP werden in 20ml THF mit 200mg (0,9 mmol) $Cr(CO)_6$ 5 Std. bestrahlt. Anschließend wird filtriert, das Polymere gründlich mit THF gewaschen und im Hochvakuum bei Raumtemperatur getrocknet. Es enthält 3,24% Cr (ber. für $Cr(CO)_5(\sim PPh_2)$ 5,71%, für $Cr(CO)_4(\sim PPh_2)_2$ 3,25% Cr). Umsatz 57%, bezogen auf die Pentacarbonylverbindung.

Ebenso werden 240mg (0,5 mmol) $Mo(CO)_6$ mit 210mg (0,3 mval) DPBP umgesetzt (Reaktionszeit 20 Std.). Das Produkt enthält 6,09% Mo (ber. für $Mo(CO)_5(\sim PPh_2)$ 10,06%, für $Mo(CO)_4(\sim PPh_2)_2$ 5,83% Mo). Umsatz 60% bezogen auf die Pentacarbonylverbindung.

b) Thermische Reaktion von $M(CO)_6$ ($M = Mo, Cr, W$) mit DPBP:
360mg (0,5 mval) DPBP werden mit 0,5 mmol Carbonylverbindung und 100 mg $NaBH_4$ in 20 ml Methanol 6 Std. rückflußgekocht. Anschließend wird filtriert, das Polymere mit Methanol,

verd. HCl, Äthanol und Äther gründlich gewaschen und im Hochvakuum bei Raumtemperatur getrocknet.

c) Umsetzung mit $\text{Fe}(\text{CO})_5$ und $\text{Fe}_3(\text{CO})_9$:

1,5ml (2,2g, 11 mmol) $\text{Fe}(\text{CO})_5$ werden in 20 ml THF mit 360mg DPBP 24 Std. bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird das Polymere abfiltriert, mit THF und Pentan gründlich gewaschen und im Hochvakuum bei Raumtemperatur getrocknet. Das Produkt enthält 0,97% Fe (ber. für $\text{Fe}(\text{CO})_4(\sim\text{PPh}_2)$ 6,32% Fe, für $\text{Fe}(\text{CO})_3(\sim\text{PPh}_2)_2$ 3,55% Fe). Umsatz: 15%, bezogen auf die Tetracarbonyl-, 27%, bezogen auf die Tricarbonylverbindung.

360mg (0,5 mval) DPBP und 300mg (0,8 mmol) $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ werden in 20ml THF 2 Std. bestrahlt. Das Polymere wird abfiltriert, mit THF und Pentan gründlich gewaschen und im Hochvakuum bei Raumtemperatur getrocknet.

d) Umsetzung mit $\text{Ni}(\text{CO})_4$ und seinen Derivaten:

360mg (0,5 mval) DPBP werden in 20ml THF mit 1ml (7,7 mmol) $\text{Ni}(\text{CO})_4$ versetzt. Es tritt sofort Gasentwicklung ein. Das heterogene Gemisch wird anschließend 24 Std. bei Raumtemperatur gerührt, dann das Polymere abfiltriert, mit THF und Pentan gründlich gewaschen und im Hochvakuum bei Raumtemperatur getrocknet. Das Produkt enthält 3,65% Ni (ber. für $\text{Ni}(\text{CO})_3(\sim\text{PPh}_2)$ 6,85% Ni). Umsatz: 53%.

In analoger Weise werden jeweils 360mg (0,5 mval) DPBP mit 2g (4,9 mmol) $\text{Ni}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)$ bzw. 2g (3,1 mmol) $\text{Ni}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2$ umgesetzt.

e) Umsetzung mit $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$:

180mg (0,25 mval) DPBP werden mit 150mg (0,38 mmol) $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ in 20ml Benzol 24 Std. bestrahlt. Anschließend wird das

Polymere abfiltriert, mit Benzol gründlich gewaschen und im Hochvakuum bei Raumtemperatur getrocknet.

f) Umsetzungen mit $\text{Co}_2(\text{CO})_8$:

340mg (1 mmol) $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ werden mit 360mg (0,5 mval) DPBP bei Raumtemperatur in 20ml Pentan, Benzol, Äther oder Dioxan 12 Std. gerührt. Anschließend wird filtriert, das Polymere gründlich mit dem Lösungsmittel gewaschen und im Hochvakuum mehrere Std. getrocknet.

680mg (2 mmol) $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ werden mit 500mg (0,7 mval) DPBP in Benzol 90 min rückflußgekocht. Dann wird das Polymere abfiltriert, mit Benzol und Äther gründlich gewaschen und im Hochvakuum bei Raumtemperatur getrocknet.

2.2.2 Umsetzung mit Aromatenkomplexen

a) Reaktion mit $(\text{h}^6\text{-Toluol})\text{M}(\text{CO})_3$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{W}$):

230mg ($\text{h}^6\text{-Toluol}$) $\text{Cr}(\text{CO})_3$ werden in 20ml THF gelöst, mit 360g (0,5 mval) DPBP versetzt und 3 Std. bestrahlt. Das Polymere wird daraufhin abfiltriert, mit THF, konz. HCl, Wasser, wiederum THF und Pentan gründlich gewaschen und im Hochvakuum bei Raumtemperatur getrocknet. Es enthält 2,08% Cr (ber. für $(\text{h}^6\text{-Toluol})\text{Cr}(\text{CO})_2(\sim\text{PPh}_2)$ 5,66% Cr). Umsatz: 37%.

In analoger Weise werden 180mg (0,5 mmol) $(\text{h}^6\text{-Toluol})\text{W}(\text{CO})_3$ mit 180mg (0,25 mval) DPBP umgesetzt.

b) Reaktion mit $(\text{h}^5\text{-H}_3\text{C-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_3$ und $(\text{h}^5\text{-H}_3\text{C-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)$:

660mg (3 mmol) $(\text{h}^5\text{-H}_3\text{C-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_3$ werden in 20ml THF zusammen mit 360mg (0,5 mval) DPBP 16 Std. bestrahlt. Das Polymere wird anschließend abfiltriert, mit THF, konz. HCl, Wasser,

THF und Pentan gründlich gewaschen und im Hochvakuum bei Raumtemperatur getrocknet. Metallgehalt 6,56% Mn (ber. für $(\text{h}^5\text{H}_3\text{C}-\text{C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2(\sim\text{PPh}_2)$ 6,06%).

Das Produkt wird mit 260mg (1 mmol) Triphenylphosphin in Äther 16 Std. bestrahlt, dann filtriert, mit Äther, THF und Pentan gewaschen und mehrere Stunden bei Raumtemperatur im Hochvakuum getrocknet.

230mg (0,5 mmol) $(\text{h}^5\text{H}_3\text{C}-\text{C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)$ werden zusammen mit 180mg (0,25 mval) DPBP in 20ml THF 16 Std. bestrahlt. Nach dem Abfiltrieren wird das Polymere mit THF, Benzol und Pentan gründlich gewaschen und im Hochvakuum bei Raumtemperatur getrocknet.

2.2.3 Umsetzung mit $\text{HCo}(\text{CO})_4$

Zu einer aus 2g $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ nach Lit. (177) dargestellten Lösung von $\text{HCo}(\text{CO})_4$ in THF wird bei -78°C 1g DPBP gegeben und die Suspension bei dieser Temperatur 2 Std. gerührt. Anschließend wird unter Kühlung mit Aceton/Trockeneis filtriert, mit kaltem THF gründlich nachgewaschen und die Substanz bei -20°C im Hochvakuum getrocknet. Metallgehalt: 5,03% Co (ber. für $\text{HCo}(\text{CO})_3(\sim\text{PPh}_2)$ 6,84%). Umsatz: 74%.

Die Substanz kann in der Kühltruhe mehrere Monate ohne Zersetzung aufbewahrt werden.

2.2.4 Umsetzungen mit Metallcarbonylhalogeniden

a) Umsetzung mit $\text{M}(\text{CO})_4\text{Br}_2$ (M = Mo, W)

370mg (1 mmol) $\text{Mo}(\text{CO})_4\text{Br}_2$ und 360mg (0,5 mval) DPBP werden in 10ml Methylenchlorid 7 Std. gerührt. Nach dem Filtrieren wird mit Methylenchlorid gewaschen und die Substanz im Hochvakuum bei

Raumtemperatur getrocknet. Metallgehalt: 9,14% Mo.

Ebenso werden 250mg (0,5 mmol) $W(CO)_4Br_2$ mit 180mg (0,25 mval)

DPBP umgesetzt. Metallgehalt des Produkts: 15,24% W.

b) Umsetzung mit $Mn(CO)_5X$ ($X = Cl, Br, J$):

Eine Lösung von 100mg (0,44 mol) $Mn(CO)_5Cl$ in 10ml Chloroform wird mit 220mg (0,3 mval) DPBP versetzt und 3 Tage bei Raumtemperatur gerührt. Das Polymere wird dann abfiltriert, mit Chloroform gründlich gewaschen und bei Raumtemperatur im Hochvakuum getrocknet.

Ebenso werden 120mg (0,44 mol) $Mn(CO)_5Br$ bzw. 140mg (0,44 mmol) $Mn(CO)_5J$ mit 220mg (0,3 mval) DPBP umgesetzt. Metallgehalt der Bromverbindung: 4,40% Mn (ber. für $Mn(CO)_4(\sim PPh_2)Br$ 5,70% Mn), für die Jodverbindung 2,70% Mn (ber. für $Mn(CO)_4(\sim PPh_2)J$ 5,43% Mn).

c) Umsetzung mit $(\eta^5-C_5H_5)Fe(CO)_2X$ ($X = Cl, Br, J$):

Zu einer Lösung von 200mg (0,94 mmol) $(\eta^5-C_5H_5)Fe(CO)_2Cl$ in 20ml THF werden 200mg (0,28 mval) DPBP gegeben. Die Mischung wird 3 Tage bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird filtriert, das Polymere gründlich mit THF gewaschen und im Hochvakuum bei Raumtemperatur getrocknet.

Ebenso werden 250mg (0,97 mmol) $(\eta^5-C_5H_5)Fe(CO)_2Br$ bzw. 300mg (0,99 mmol) $(\eta^5-C_5H_5)Fe(CO)_2J$ mit 200mg (0,28 mval) DPBP umgesetzt. 250mg (0,97 mmol) $(\eta^5-C_5H_5)Fe(CO)_2Br$ und 200mg (0,28 mval) DPBP werden in Toluol 18 Std. auf 80-90°C erhitzt. Nach dem Abkühlen wird filtriert, das Polymere gründlich mit Toluol, THF und Pentan gewaschen und im Hochvakuum bei Raumtemperatur getrocknet.

d) Umsetzung mit $Fe(CO)_4J_2$:

200mg (0,28 mval) DPBP in 20ml Toluol werden unter Lichtabschluß mit 200mg (0,47 mmol) $Fe(CO)_4J_2$ 2 Std. bei Raumtemperatur

gerührt. Anschließend wird filtriert, das Polymere gründlich mit Toluol und Pentan gewaschen und im Hochvakuum im Dunkeln bei Raumtemperatur getrocknet. Die Substanz zersetzt sich bei Lichteinwirkung.

2.2.5 Katalyseversuche

a) Hydrierung mit dem Reaktionsprodukt aus $(\text{h}^6\text{-Toluol})\text{Cr}(\text{CO})_3$ und DPBP: 5ml 2,3-Dimethylbutadien-(1,3) werden in einem Autoklaven mit 10mg polymerem Katalysator versetzt und unter 20at Wasserstoff bei 180°C 20 Std. gerührt. Man erhält ein zähes, farbloses Produkt.

b) Hydroformylierung mit dem Produkt aus $\text{HCo}(\text{CO})_4$ und DPBP als Katalysator: 5ml Cyclohexen werden mit 10-20mg Katalysator versetzt und im Autoklaven unter einem Druck von 25at CO und 30at H_2 auf 160°C erhitzt. Nach etwa 3 Std. ist die Reaktion beendet. Die flüssige Phase wird unter Stickstoff als Schutzgas abfiltriert und bei Normaldruck destilliert (Sdp. 160°C). Sie besteht aus Hexahydrobenzaldehyd (Ausb. 95%).

Der Katalysator wird in den Autoklaven zurückgebracht und kann wieder verwendet werden. Bei der Verlängerung der Reaktionszeit (24 Std.) kristallisiert aus dem Reaktionsgemisch bei Abkühlen das Acetal aus Hexahydrobenzaldehyd und Hydroxymethylcyclohexan aus.

Analog erhält man aus Hexen-(1) bei 30at CO, 45at H_2 und 180°C nach 20 Std. Reaktionszeit ein Gemisch aus Heptanal und Heptanol.

c) Umsetzung des Produkts aus DPBP und $\text{Ni}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2$ mit Phenylacetylen: 10-20mg der Nickelverbindung werden zu einem Gemisch aus 5ml Phenylacetylen und 20ml Benzol gegeben. Anschließend wird 20 Std. am Rückfluß erhitzt. Nach Abziehen des Lö-

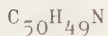
sungsmittels im Wasserstrahlvakuum wird das Phenylacetylen unverändert zurückerhalten.

3 Komplexe mit den "polymeren Isonitrilen"

3.1 Darstellung der Liganden

3.1.1 Darstellung von IN1

2g (3 mmol) "polymeres Benzylamin" werden in 20ml Ameisensäuremethylester 24 Std. am Rückfluß gekocht. Das Polymere wird abfiltriert, mit Äther und Pentan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Anschließend wird es in 40ml Pyridin suspendiert, mit 3g (15,7 mmol) Tosylchlorid versetzt und 16 Std. bei Raumtemperatur gerührt. Dann wird filtriert, das Polymere mit Pyridin, Wasser, Alkohol und Äther gründlich gewaschen und im Hochvakuum bei Raumtemperatur getrocknet.



Ber. C 90,50 H 7,39 N 2,11

Gef. C 83,17 H 6,91 N 2,07

3.1.2 Darstellung von IN2

a) Darstellung des "polymeren Benzaldehyds":

5g Merrifield-Harz werden in 50ml DMSO mit 5g Kaliumhydrogencarboxat 4 Std. auf 120°C erhitzt. Das Polymere wird abfiltriert, mit verd. HCl, Alkohol und Äther gewaschen und im Hochvakuum bei Raumtemperatur getrocknet ($\nu_{\text{C=O}}$: 1695cm⁻¹).

b) Darstellung der "polymeren Benzoessäure":

5g des "polymeren Benzaldehyds werden in Eisessig mit 5g KMnO₄ rückflußgekocht, bis die Lösung hellgelb ist. Anschließend wird filtriert, das Polymere mit Wasser, Alkohol und Äther gewa-

schen und im Hochvakuum bei Raumtemperatur getrocknet

($\nu_{C=O}$: 1685cm^{-1} , breit).

c) Darstellung des "polymeren Benzoessäureanhydrids":

5g der "polymeren Benzoessäure" werden in einer Mischung aus 20ml Methylenchlorid und 20ml Thionylchlorid 48 Std. rückfluß-gekocht. Das abfiltrierte Polymere wird mit THF und Äther gründlich gewaschen und im Hochvakuum bei Raumtemperatur getrocknet ($\nu_{C=O}$: 1771 , 1733cm^{-1} ; 1208 , 1170cm^{-1}).

d) Veresterung mit 2-Isocyanoäthanol:

2g des "polymeren Benzoessäureanhydrids" in 40ml Dioxan werden mit 5ml Triäthylamin und 1,5ml 2-Isocyanoäthanol versetzt und 16 Std. bei Raumtemperatur gerührt. Nach dem Abfiltrieren wird der Feststoff mit Äthanol und Äther gründlich gewaschen und im Hochvakuum bei Raumtemperatur getrocknet.



Ber. C 86,77 H 6,96 N 1,91

Gef. C 76,00 H 6,37 N 3,62

3.2 Darstellung der Komplexe

3.2.1 Umsetzung mit binären Metallcarbonylen:

a) Umsetzungen mit $\text{M}(\text{CO})_6$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$):

220mg (1 mmol) $\text{Cr}(\text{CO})_6$ werden in 30ml THF bis zu einer Abspaltung von 22ml CO bestrahlt. Zu der entstandenen gelben Lösung werden 50mg IN_2 gegeben und die Mischung 2 Std. bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird filtriert, das Polymere gründlich mit THF und Pentan gewaschen und bei Raumtemperatur im Hochvakuum getrocknet.

Ebenso werden 260mg (1 mmol) $\text{Mo}(\text{CO})_6$ und 350mg (1 mmol) $\text{W}(\text{CO})_6$ umgesetzt.

360mg $\text{NEt}_4[\text{Cr}(\text{CO})_5\text{Cl}]$ werden mit 50mg IN1 bzw. IN2 in 20ml THF 16 Std. gerührt. Anschließend wird das Polymere abfiltriert, mit THF gründlich gewaschen und im Hochvakuum bei Raumtemperatur getrocknet.

Ebenso werden 400mg (1 mmol) $\text{NEt}_4[\text{Mo}(\text{CO})_5\text{Cl}]$ und 490mg (1 mmol) $\text{NEt}_4[\text{W}(\text{CO})_5\text{Cl}]$ umgesetzt.

b) Umsetzung mit $\text{Fe}(\text{CO})_5$ und $\text{Ni}(\text{CO})_4$:

Eine Suspension von 50mg IN1 bzw. IN2 in 20ml THF wird mit 0,2ml (1,5 mmol) $\text{Fe}(\text{CO})_5$ versetzt und 16 Std. gerührt. Nach dem Abfiltrieren wird das Polymere gründlich mit THF gewaschen und im Hochvakuum bei Raumtemperatur getrocknet.

Ebenso werden 0,2ml (0,5 mmol) $\text{Ni}(\text{CO})_4$ umgesetzt.

c) Umsetzung mit $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$:

340mg (1 mmol) $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ werden mit 50mg IN1 in Toluol 6 Std. rückflußgekocht. Das Polymere wird abfiltriert, gründlich mit THF gewaschen und bei Raumtemperatur im Hochvakuum getrocknet.

d) Umsetzung mit $\text{Co}_2(\text{CO})_8$:

Eine Lösung von 280mg (1 mmol) $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ in 20ml Benzol wird mit 50mg IN2 versetzt, das Reaktionsgefäß evakuiert und die Mischung 3 Tage bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird das Polymere abfiltriert, mit Benzol gründlich gewaschen und im Hochvakuum bei Raumtemperatur getrocknet.

3.2.2 Umsetzung mit Aromatenkomplexen

230mg (1 mmol) $(\text{h}^6\text{-Toluol})\text{Cr}(\text{CO})_3$ werden zusammen mit 50mg IN2 in 30ml THF 16 Std. bestrahlt. Das abfiltrierte Polymere wird mit THF und Pentan gründlich gewaschen und im Hochvakuum bei Raumtemperatur getrocknet.

Ebenso werden 220mg (1 mmol) $(\text{h}^5\text{-H}_3\text{C-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_3$ umgesetzt.

3.2.3 Umsetzungen mit Metallcarbonylhalogeniden

a) Umsetzung mit $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{X}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$):

230mg (1 mmol) $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Cl}$ werden mit 50mg IN1 bzw. IN2 in 20ml THF 16 Std. bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird das Polymere abfiltriert, mit THF gründlich gewaschen und bei Raumtemperatur im Hochvakuum getrocknet.

Ebenso werden 280mg (1 mmol) $(\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Br})$ umgesetzt.

b) Umsetzung mit $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{J}_2$:

210mg (0,5 mmol) $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{J}_2$ werden mit 50mg IN2 in 20ml THF 16 Std. bei Raumtemperatur unter Lichtausschluß gerührt. Nach dem Filtrieren wird das Polymere gründlich mit THF gewaschen und im Hochvakuum bei Raumtemperatur getrocknet.

c) Umsetzung mit $(\text{h}^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2\text{X}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$):

210mg (1 mmol) $(\text{h}^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cl}$ werden in 20ml HCCl_3 mit 50mg IN1 bzw. IN2 16 Std. bei Raumtemperatur gerührt. Das Polymere wird abfiltriert, mit Chloroform gründlich gewaschen und im Hochvakuum bei Raumtemperatur getrocknet.

Ebenso werden 260mg (1 mmol) $(\text{h}^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Br}$ und 300mg (1 mmol) $(\text{h}^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2\text{J}$ umgesetzt.

d) Umsetzung mit $(\text{h}^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Cl}$:

280mg (1 mmol) $(\text{h}^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Cl}$ werden mit 50mg IN1 bzw. IN2 in 30ml THF 6 Std. zum Sieden erhitzt. Anschließend wird filtriert, das Polymere gründlich mit THF gewaschen und im Hochvakuum mehrere Stunden bei Raumtemperatur getrocknet.

e) Umsetzung mit $\text{Rh}_2(\text{CO})_4\text{Cl}_2$:

80mg (0,2 mmol) $\text{Rh}_2(\text{CO})_4\text{Cl}_2$ werden mit 100mg IN1 in 20ml THF bei Raumtemperatur 24 Std. gerührt. Nach dem Filtrieren wird das Polymere gründlich mit THF gewaschen und im Hochvakuum bei Raumtemperatur getrocknet.

3.3 Katalyseversuche:

3.3.1 Umsetzung von Äthylen- und Acetylderivaten mit dem Produkt aus $\text{Ni}(\text{CO})_4$ und den "polymeren Isonitrilen":

a) Zu 20ml Toluol und 5ml 2,3-Dimethylbutadien-(1,3) werden 20-30mg des Reaktionsprodukts von $\text{Ni}(\text{CO})_4$ mit IN2 gegeben und die Mischung 24 Std. zum Sieden erhitzt. Das Kernresonanzspektrum des Produkts zeigt keine Veränderung gegenüber dem Ausgangsgemisch.

b) Zu 15ml Toluol und 10ml Phenylacetylen werden 10-20mg des Reaktionsprodukts aus IN1 mit $\text{Ni}(\text{CO})_4$ gegeben. Nach 27-stündigem Rückflußkochen zeigte sich im NMR-Spektrum der Lösung keine Veränderung gegenüber dem Ausgangsgemisch.

c) Zu 5ml Propiolsäureester werden 10-20mg des Reaktionsprodukts aus IN1 mit $\text{Ni}(\text{CO})_4$ gegeben und die Mischung 16 Std. auf 90°C erhitzt. Das NMR-Spektrum des Produkts zeigte keine Veränderung gegenüber dem Ausgangsgemisch. Rückflußkochen eines Gemisches aus 5ml Toluol und 5ml Propiolsäureäthylester mit dem Katalysator führte ebenfalls zu keiner Reaktion.

3.3.2 Hydrierung und Hydroformylierung mit dem Produkt aus

$\text{Rh}_2(\text{CO})_4\text{Cl}_2$ und IN1:

10 - 20 mg des Katalysators werden in einem Autoklaven zu 10ml Cyclohexan gegeben und unter einem Druck von 50at H_2 gerührt. Nach zwei bis drei Stunden setzt die Reaktion ein. Nach weiteren 3 - 4 Std. ist alles Substrat in Cyclohexan umgewandelt.

3.3.3 Hydroformylierung mit dem Produkt aus $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ und IN2

10 - 20 mg des Katalysators werden in einem Autoklaven zu 10ml Cyclohexen gegeben und unter einem Druck von 30at CO und 40at H_2 bei 160°C gerührt. Nach 16 Std. waren 35% in Hexahydrobenzaldehyd umgewandelt.

4 Heterogenisierte Clusterverbindungen

4.1 Darstellung der Komplexe

4.1.1 Reaktionen mit $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$

500mg (1 mmol) $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ werden mit 200mg (0,28 mval) DPBP in 20ml HCCl_3 60 min gerührt. Dann wird das Polymere abfiltriert, mit Chloroform gründlich gewaschen und im Hochvakuum bei Raumtemperatur getrocknet.

Ebenso werden jeweils 100mg "polymeres Diop", IN1 und IN2 umgesetzt.

4.1.2 Reaktionen mit $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$

50mg (0,08 mmol) $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ werden in 10ml Benzol mit 50mg (0,07 mmol) DPBP bzw. IN1 72 Std. gerührt. Nach dem Filtrieren wird das Polymere mit Benzol und Pentan gründlich gewaschen und im Hochvakuum bei Raumtemperatur getrocknet.

4.1.3 Reaktion mit $H_4Ru_4(CO)_{12}$ -

150mg (0,2 mval) DPBP werden mit 160mg (0,22 mmol) $H_4Ru_4(CO)_{12}$ in THF bei Raumtemperatur 22 Std. gerührt. Das Polymere wird abfiltriert, mit THF gründlich gewaschen und im Hochvakuum bei Raumtemperatur getrocknet.

4.1.4 Umsetzung mit $H_2Os_3(CO)_{10}$ -

Zu 50mg DPBP bzw. "polymerem Diop" oder IN1 in 10ml THF wird $H_2Os_3(CO)_{10}$ portionsweise solange zugegeben, bis eine leichte Violettfärbung der überstehenden Lösung bestehen bleibt. Anschließend wird filtriert, mit THF gründlich gewaschen und das Polymere im Hochvakuum bei Raumtemperatur getrocknet.

4.2 Katalyseversuche

4.2.1 Hydrierung mit dem Reaktionsprodukt aus $H_2Os_3(CO)_{10}$ und DPBP:

a) Zu 10ml Cyclohexen werden 10-20mg Katalysator gegeben und die Mischung im Autoklaven bei 180°C unter 40at Wasserstoff 20 Std. gerührt. Das NMR-Spektrum des Produkts zeigt eine Ausbeute von 17% Cyclohexan.

b) 5ml α -Methylstyrol bzw. Hexen-(1) werden 2 Tage unter einem Druck von 5at Wasserstoff bei 90°C unter Zusatz von 10-20mg Katalysator gerührt. Das NMR-Spektrum zeigt in beiden Fällen nur die Ausgangsverbindung.

4.2.2 Hydrierung mit dem Produkt aus $Ru_3(CO)_{12}$ und DPBP als Katalysator

10mg Cyclohexen werden im Autoklaven mit 10-20mg Katalysator versetzt und bei 180°C und 50at Wasserstoff 18 Std. gerührt.

Dabei entsteht quantitativ Cyclohexan.

4.2.3 Katalyse mit dem Produkt aus $H_4Ru_4(CO)_{12}$ und DPBP

a) Hydrierungen

In einem typischen Ansatz werden 5ml Substrat (für Tolan 3g in 10ml Oktan gelöst) mit 10-20mg Katalysator in einem Autoklaven unter Wasserstoffdruck umgesetzt. Die Reaktionsbedingungen und Produkte, die mit Hilfe der NMR-Spektroskopie ermittelt wurden, sind in Tabelle 8 zusammengefaßt.

b) Hydroformylierung

In einem Autoklaven werden 10ml Cyclohexen mit 10-20mg Katalysator versetzt und bei 35at CO und 40at H_2 bei $180^{\circ}C$ 17 Std. gerührt. In dem Gemisch können anschließend 15% Hexahydrobenzaldehyd nmr-spektroskopisch nachgewiesen werden.

4.2.4 Katalyseversuche mit den Produkten aus $Fe_3(CO)_{12}$ und DPBP, "polymerem Diop", IN1 und IN2

a) Hydrierung

5ml Cyclohexen bzw. Aceton oder Benzaldehyd und 10-20mg Katalysator werden im Autoklaven unter 70-80at Wasserstoff 16-18 Std. gerührt. Das NMR-Spektrum zeigt anschließend keine Veränderung des Substrats.

b) Oligomerisierungen

2ml Propiolsäureester und 10-20mg Katalysator werden bei Raumtemperatur 3 Tage gerührt. Das NMR-Spektrum zeigte anschließend nur die Ausgangsverbindung.

5 Polymere Verbindungen durch Alkylierung

5.1 Reaktion von Merrifield-Harz mit $\text{Na}[\text{Mn}(\text{CO})_5]$

Zu einer Lösung von $\text{Na}[\text{Mn}(\text{CO})_5]$, die aus 1,2g (3 mmol) $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ durch Reaktion mit Natriumamalgam hergestellt worden war (178) werden 500mg (0,7 mval) Merrifield-Harz gegeben und die Mischung 18 Std. bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird filtriert, das Polymere mit THF gründlich gewaschen und im Hochvakuum bei Raumtemperatur getrocknet.

5.2 Reaktion von Merrifield-Harz mit $\text{Na}[(\text{h}^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_3]$ und $\text{Na}[(\text{h}^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{W}(\text{CO})_3]$

Zu einer Lösung von $\text{Na}[(\text{h}^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_3]$ in 20ml THF, die nach Lit. (179) aus 1,3g (5 mmol) $\text{Mo}(\text{CO})_6$ hergestellt worden war, werden 500mg (0,74 mval) Merrifield-Harz gegeben und die Mischung 16 Std. gerührt. Anschließend wird filtriert, das Polymere gründlich mit THF und Pentan gewaschen und im Hochvakuum bei Raumtemperatur getrocknet.

In analoger Weise wurde eine Lösung von $\text{Na}[(\text{h}^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{W}(\text{CO})_3]$ (aus 1,8g (5 mmol) $\text{W}(\text{CO})_6$ hergestellt) mit Merrifield-Harz umgesetzt.

5.3 Reaktion von Merrifield-Harz mit $\text{Na}[(\text{h}^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2]$

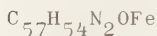
Zu einer Lösung von $\text{Na}[(\text{h}^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2]$ in 20ml THF, hergestellt aus 1,8g (5 mmol) $[(\text{h}^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$ durch Reduktion mit Natriumamalgam (179), werden 500mg (0,74 mval) Merrifield-Harz gegeben und die Mischung 16 Std. bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird das Polymere abfiltriert, mit THF und Pentan gründlich gewaschen und im Hochvakuum bei Raumtemperatur getrocknet.

6 Polymere Verbindungen durch Reaktion des Polymeren am koordinierten Liganden

6.1 Alkylierung von Cyanokomplexen

6.1.1 Umsetzung mit $K[(h^5-C_5H_5)Fe(CO)(CN)_2]$

240mg (1 mmol) $K[(h^5-C_5H_5)Fe(CO)(CN)_2]$ und 300mg (0,44 mval) Merrifield-Harz werden in 10ml Acetonitril unter Zusatz einer katalytischen Menge an Natriumjodid 18 Std. rückflußgekocht. Das Polymere wird dann abfiltriert, mit Wasser, Alkohol und Äther gründlich gewaschen und im Hochvakuum bei Raumtemperatur mehrere Stunden getrocknet.



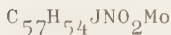
Ber. C 81,62 H 6,44 N 3,34

Gef. C 80,37 H 7,85 N 2,82

Aus der Stickstoffanalyse ergibt sich eine Alkylierung von 84%.

6.1.2 Umsetzung mit $K[(h^5-C_5H_5)Mo(CN)_2(CO)_2]$

310mg (1 mmol) $K[(h^5-C_5H_5)Mo(CN)_2(CO)_2]$ werden mit 300mg (0,44 mval) Merrifield-Harz in 10ml Acetonitril unter Zusatz von Natriumjodid 15 Std. zum Sieden erhitzt. Nach dem Abfiltrieren wird das Polymere mit heißem Acetonitril gründlich gewaschen und im Hochvakuum mehrere Stunden bei Raumtemperatur getrocknet.



Ber. C 67,92 H 5,36 N 1,39

Gef. C 69,07 H 6,05 N 1,12

Aus der Stickstoffanalyse ergibt sich eine Alkylierung von 81%.

6.1.5 Versuche zur Alkylierung von Hexacyanoferrat(II)

a) Reaktion von Merrifield-Harz mit $K_4Fe(CN)_6$

500mg $K_4Fe(CN)_6$ werden mit 300mg (0,44 mval) Merrifield-Harz in 10ml Acetonitril unter Zusatz einer katalytischen Menge Natriumjodid 12 Std. rückflußgekocht. Anschließend wird filtriert, mit Wasser, Alkohol und Äther gründlich gewaschen und das Polymere bei Raumtemperatur im Hochvakuum getrocknet. Im IR-Spektrum des Produkts finden sich keine Absorptionen im Dreifachbindungsbereich.

b) Reaktion von $H_4Fe(CN)_6$ mit hydrolysiertem Merrifield-Harz

1g Merrifield-Harz wird in einer Suspension von Natriumhydroxid in DMSO 6 Std. auf 100°C erhitzt. Anschließend wird heiß filtriert, das Polymere zuerst mit DMSO, dann mit Wasser und Alkohol gründlich gewaschen. Die dabei in einer Nebenreaktion entstehenden Aldehydgruppen werden durch zweistündiges Rückflußkochen in Äthanol unter Zusatz von 1g Natriumborant ebenfalls in die Hydroxidfunktion übergeführt. Das mit verd. HCl, Wasser, Alkohol und Äther gründlich gewaschene Polymere wird im Hochvakuum bei Raumtemperatur getrocknet. Zu 200mg (ca. 0,3 mval) des so dargestellten "polymeren Alkohols" werden in 20ml absolutem Äther 440mg (2 mmol) $H_4Fe(CN)_6$ und eine katalytische Menge $HBFe_4$ gegeben und die Mischung zwei Tage bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird filtriert, mit Wasser, Alkohol und Äther gründlich gewaschen und das Polymere im Hochvakuum bei Raumtemperatur getrocknet. Das IR-Spektrum des Produkts zeigt keine Absorptionen im Dreifachbindungsbereich.

6.2 Umsetzung von "polymerem Benzylamin" mit kationischen Carbonylverbindungen

6.2.1 Umsetzung mit $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_3]\text{PF}_6$

100mg (0,15 mval) "polymeres Benzylamin" werden mit 70mg (0,5 mmol) $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_3]\text{PF}_6$ in 20ml THF 24 Std. bei Raumtemperatur gerührt. Nach dem Abfiltrieren wird das Polymere mit THF, Aceton und Pentan gründlich gewaschen und im Hochvakuum bei Raumtemperatur getrocknet.

6.2.2 Umsetzung mit $[(\text{H}_3\text{CNH}_2)\text{Mn}(\text{CO})_5]\text{Cl}$

Zu einer Lösung von $[(\text{H}_3\text{CNH}_2)\text{Mn}(\text{CO})_5]\text{Cl}$ (hergestellt nach Lit. (112) aus 410mg (1,5 mmol) $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Br}$ in 20ml eines Lösungsmittelgemisches aus Aceton und Methylenchlorid, werden 100mg (0,15 mval) "polymeres Benzylamin" gegeben und die Mischung 3 Std. bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird filtriert, das Polymere gründlich mit Aceton gewaschen und im Hochvakuum bei Raumtemperatur getrocknet.

6.2.3 Umsetzung mit $[(\text{PPh}_3)_2\text{PtCl}(\text{CO})]\text{BF}_4$

50mg (0,8 mval) "polymeres Benzylamin" und 90mg (0,1 mmol) $[(\text{PPh}_3)_2\text{PtCl}(\text{CO})]\text{BF}_4$ werden in 5ml Methylenchlorid 16 Std. bei Raumtemperatur gerührt. Das Polymere wird abfiltriert, mit Methylenchlorid gründlich gewaschen und bei Raumtemperatur im Hochvakuum getrocknet.

7 Polymere mit optisch aktiven funktionellen Gruppen als Liganden

7.1 "Polymeres Diop"

7.1.1 Umsetzung mit $\text{Ni}(\text{CO})_4$

200mg des Polymeren werden mit 1ml $\text{Ni}(\text{CO})_4$ in 10ml THF 24 Std. bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird filtriert, das Polymere mit THF gründlich gewaschen und im Hochvakuum bei Raumtemperatur getrocknet.

7.1.2 Umsetzung mit $\text{Co}_2(\text{CO})_8$

200mg Polydiop werden zu einer Lösung von 700mg $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ in 10ml Benzol gegeben. Das Reaktionsgefäß wird evakuiert und die Mischung bei Raumtemperatur 24 Std. gerührt. Nach dem Filtrieren wird das Polymere mit Benzol gründlich gewaschen und bei Raumtemperatur im Hochvakuum getrocknet.

50mg der so dargestellten Verbindung werden zu 10ml α -Methylstyrol gegeben und die Suspension im Autoklaven unter einem Druck von 30at CO und 45at H_2 bei 140°C gerührt. Nach zweistündiger Reaktionszeit konnten ir- und nmr-spektroskopisch keine Hydroformylierungsprodukte festgestellt werden.

7.2 "Polymeres Phosphit"

7.2.1 Darstellung des Liganden

Zu 5,5g des hydrolysierten Merrifield-Harzes (dargestellt nach 6.1.3 b) wird unter einer Stickstoffschutzgasatmosphäre ein Überschuß an Äthylmagnesiumbromid in Äther gegeben und die Mischung 16 Std. bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird filtriert, mit absolutem Äther gründlich gewaschen und das Polymere in diesem Lösungsmittel aufgenommen. Zu der erhaltenen Suspension

werden 2,6ml (4,1g; 30mmol) frisch destilliertes Phosphortrichlorid (etwa 3,5-facher Überschuß) gegeben und weitere 16 Std. gerührt. Das filtrierte, mit Äther gewaschene und getrocknete Polymere wird dann zu einer Suspension des Magnesiumbromidsalzes des Menthols (hergestellt aus 4,6g (30 mmol) Menthol und Äthylmagnesiumbromid) in 70ml Dioxan gegeben. Diese Mischung wird drei Tage gerührt. Das Polymere wird abfiltriert, mit Alkohol und Äther gewaschen und im Hochvakuum bei Raumtemperatur getrocknet.

7.2.2 Umsetzungen mit Ni(CO)_4

a) 100mg des Liganden werden in 10ml Äther mit 1ml Ni(CO)_4 5 Std. bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird filtriert, mit Äther gründlich nachgewaschen und das Polymere im Hochvakuum bei Raumtemperatur getrocknet.

b) 50mg der so dargestellten Verbindung werden zu einem Gemisch aus 5ml Toluol und 5ml 2,3-Dimethylbutadien-(1,3) gegeben. Nach 5-tägigem Rückflußkochen kann im NMR-Spektrum keine Veränderung gegenüber dem Ausgangsgemisch festgestellt werden. Unter denselben Bedingungen, allerdings ohne Lösungsmittel, wurde der Versuch zur Oligomerisierung von Propiolsäureäthylester durchgeführt.

7.2.3 Umsetzungen mit $\text{Co}_2(\text{CO})_8$

a) 100mg des Liganden werden mit 330mg (1 mmol) $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ in Benzol 16 Std. gerührt. Nach dem Abfiltrieren wird das Polymere gründlich mit Benzol gewaschen und mehrere Stunden im Hochvakuum bei Raumtemperatur getrocknet.

b) 100ml α -Methylstyrol werden mit 50mg des so dargestellten Polymeren versetzt und im Autoklaven bei 140°C 4 Std. unter einem

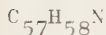
Druck von 30at CO und 45at H₂ gerührt. Das NMR- und IR-Spektrum des Produkts zeigt keine Veränderung gegenüber der Ausgangsverbindung an.

7.3 "Polymeres [Benzyl-(1-phenyläthyl)-amino]-diphenylphosphin

7.3.1 Darstellung des Liganden

a) Polymeres Benzyl-(1-phenyläthyl)-amin

2,7g (4 mval) Merrifield-Harz werden in 5ml (40 mmol) L-1-Phenyläthylamin unter Zusatz von 20-30mg NaJ 60 Std. bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird das Polymere abfiltriert, mit Wasser, Alkohol und Äther gründlich gewaschen und im Hochvakuum bei Raumtemperatur getrocknet.



Ber. C 90,48 H 7,67 N 1,85

Gef. C 89,85 H 7,94 N 1,90

b) Polymeres [Benzyl-(1-phenyläthyl)-amino]-diphenylphosphin

Das Produkt wird unter Stickstoff als Schutzgas in 10ml , abs. THF mit 2ml Pyridin und 2ml (11 mmol) Chlordiphenylphosphin 21 Std. bei Raumtemperatur gerührt. Nach dem Filtrieren wird das Polymere mit wenig Pyridin und Alkohol, dann gründlich mit THF gewaschen und im Hochvakuum bei Raumtemperatur getrocknet.



Ber. C 89,03 H 6,13 N 1,51

Gef. C 89,45 H 7,62 N 1,42

7.3.2 Umsetzung mit Rh₂(CO)₄Cl₂-

200mg (0,5 mmol) Rh₂(CO)₄Cl₂ werden mit 300mg (0,3 mval) des polymeren Liganden in 10ml THF 16 Std. bei Raumtemperatur ge-

rührt. Dann wird das Polymere abfiltriert, mit THF und Pentan gründlich gewaschen und im Hochvakuum bei Raumtemperatur getrocknet.

7.3.3 Katalyseversuche

a) Hydrierung von Cyclohexen

5ml Cyclohexen werden mit 10-20ml der polymeren Rhodiumverbindung im Autoklaven unter einem Druck von 75at H_2 gerührt. Nach etwa einer Stunde setzt die Reaktion unter Erwärmung ein. Nach weiteren zwei Stunden ist das Cyclohexen quantitativ in Cyclohexan übergeführt.

b) Hydrierung von Atropasäure

Zu einer Lösung von 2g (15 mmol) Atropasäure in 5ml Äthanol werden 10-20mg des polymeren Rhodiumkomplexes und 30-40mg Natriumborant gegeben und die Mischung bei Raumtemperatur unter einem Druck von 75at Wasserstoff gerührt. Nach 21 Std. sind 90% des Substrats in Hydratropasäure übergeführt.

c) Hydroformylierung von α -Methylstyrol

5ml α -Methylstyrol werden mit 10-20mg des polymeren Rhodiumkomplexes versetzt und im Autoklaven bei 100°C unter einem Druck von 30at CO und 40at H_2 gerührt. Nach 16 Std. sind 40% Olefin in 3-Phenylbutyraldehyd übergeführt.

7.4 Umsetzungen mit polymer gebundenem 2,3-O-Isopropyliden-2,3-dihydroxy-1,4-diaminobutan

7.4.1 Darstellung

1,3g (2 mval) des "polymeren Benzaldehyds" werden in 30ml abs. Toluol mit 1g p-Toluolsulfonsäure und 1,6g (10 mmol) 2,3-O-I

propyliden-2,3-dihydroxy-1,4-diaminobutan 3 Tage rückflußgekocht. Die Mischung wird heiß filtriert, der Rückstand mit Aceton, verdünnter wässriger Kaliumhydroxidlösung, Wasser und Aceton gewaschen und im Hochvakuum mehrere Stunden bei Raumtemperatur getrocknet.



Ber. C 84,35 H 7,69 N 3,71

Gef. C 83,92 H 7,14 N 1,31

Ausbeute (bezogen auf den Stickstoffgehalt): 35%.

7.4.2 Reaktion mit $\text{Rh}_2(\text{CO})_4\text{Cl}_2$

150mg des Polymeren werden mit 100mg (0,25 mmol)

$\text{Rh}_2(\text{CO})_4\text{Cl}_2$ in 10ml THF 16 Std. bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird das Polymere abfiltriert, mit THF gründlich gewaschen und im Hochvakuum bei Raumtemperatur getrocknet.

7.4.3 Katalyseversuche

a) Hydrierungen

In einem typischen Ansatz wurden 5ml Substrat (bei Atropasäure eine Lösung von 3g (2 mmol) in 10ml Äthanol) mit 10-20mg des nach 7.4.2 dargestellten polymeren Rhodiumkomplexes unter den in Tabelle 11 (S.50) angegebenen Bedingungen solange gerührt, bis die berechnete Menge Wasserstoff aufgenommen war. Nach dem Abfiltrieren des Katalysators wurde das Produkt nmr-spektroskopisch untersucht.

Zur Steigerung der Aktivität des Katalysators werden 5-10at Wasserstoff auf das nicht bestickstoffte Reaktionsgemisch aufgepreßt und die Mischung 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird der Autoklav durch mehrmaliges Evakuieren und Bestickstoffen von

restlichem Sauerstoff befreit.

b) Hydroformylierung

10ml Cyclohexen werden mit 10-20mg des nach 7.4.2 dargestellten polymeren Rhodiumkomplexes im Autoklaven bei 100°C unter einem Druck von 35at CO und 40at H₂ gerührt. Nach 16 Std. sind 80% des Substrats zu Hexahydrobenzaldehyd umgesetzt.

8 Umsetzungen mit Poly-L-Lysin

8.1 Darstellung des Rhodiumkomplexes

130mg (1 mval) Poly-L-Lysin werden mit 430mg (1,1 m) Rh₂(CO)₄Cl₂ in 10ml Methanol 3 Std. bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird filtriert, gründlich mit Methanol nachgewaschen und das Polymere im Hochvakuum bei Raumtemperatur getrocknet.

8.2 Katalyseversuche

Hydrierungen und Hydroformylierungen wurden wie im Abschnitt 7.4.3 beschrieben durchgeführt. Die Reaktionsbedingungen sind in Tabelle 12 zusammengefaßt.

9 Umsetzungen mit Aerosil

9.1 Darstellung des funktionalisierten Aerosils

a) Eine Suspension von 4g (4 mval SiOH-Gruppen) Aerosil in 200ml Pentan wird mit 2,56ml (12 mmol) (2-Aminoäthyl)aminopropyltrimethoxysilan versetzt und 22 Std. bei Raumtemperatur geschüttelt. Nach dem Zentrifugieren und gründlichen Waschen mit Pentan wird das Produkt im Hochvakuum bei Raumtemperatur getrocknet.

Ber. C 7,06 H 1,60 N 2,35

Gef. C 7,95 H 2,12 N 3,20

Ebenso werden 4g (4 mval SiOH-Gruppen) Aerosil mit 3,16ml (12 mmol) Cyclohexylaminopropyltrimethoxysilan umgesetzt.

Ber. C 10,74 H 1,95 N 1,14

Gef. C 9,57 H 2,43 N 1,25

b) 4,5g (4,5 mval SiOH-Gruppen) Aerosil werden mit 0,33ml (1,5 mmol) (2-Aminoäthyl)aminopropyltrimethoxysilan in 200ml Pentan drei Tage in einer Schüttelapparatur umgesetzt. Nach dem Zentrifugieren und gründlichen Waschen mit Pentan wird das Produkt mehrere Stunden im Hochvakuum bei Raumtemperatur getrocknet.

Ber. C 2,63 H 0,60 N 0,88

Gef. C 2,78 H 0,76 N 0,93

Die Reaktion von 4,5g (4,5 mval SiOH-Gruppen) Aerosil mit 0,39ml (1,5 mmol) Cyclohexylaminopropyltrimethoxysilan folgte ebenfalls dieser Vorschrift.

Ber. C 4,09 H 0,74 N 0,43

Gef. C 4,11 H 0,55 N 0,44

9.2 Reaktionen des funktionalisierten Aerosils mit Metallcarbonylverbindungen

9.2.1 Umsetzung mit binären Metallcarbonylen

a) Reaktion mit $M(CO)_6$ (M = Cr, Mo, W)

0,5mmol Hexacarbonylverbindung werden zusammen mit 200mg funktionalisiertem Aerosil in 20ml THF bis zu einer Abspaltung von 11ml Kohlenmonoxid bestrahlt. Das Polymere wird abfiltriert, mit THF gründlich gewaschen und im Hochvakuum bei Raumtemperatur getrocknet.

b) Umsetzung mit $\text{Fe}(\text{CO})_5$ und $\text{Ni}(\text{CO})_4$

1 mmol Carbonylverbindung wird mit 200mg funktionalisiertem Aerosil 3 Tage bei Raumtemperatur in 20ml THF gerührt. Anschließend wird filtriert, mit THF gründlich gewaschen und das Polymere bei Raumtemperatur im Hochvakuum getrocknet.

c) Umsetzung mit $\text{Co}_2(\text{CO})_8$

70mg (0,2 mmol) $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ werden in 20ml Pentan mit 200mg des Polymeren 16 Std. bei Raumtemperatur gerührt. Danach wird filtriert, das Polymere gründlich mit Pentan gewaschen und bei Raumtemperatur im Hochvakuum getrocknet.

9.2.2 Umsetzung mit Metallcarbonylhalogeniden

a) Umsetzung mit $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{X}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$)

0,6 mmol der Manganverbindung werden mit 200mg funktionalisiertem Aerosil in 20ml THF 2 Tage geschüttelt. Dann wird das Polymere abfiltriert, mit THF gründlich gewaschen und im Hochvakuum bei Raumtemperatur getrocknet.

b) Umsetzung mit $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{J}_2$

Unter Lichtausschluß werden 100mg (0,24 mmol) $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{J}_2$ in 20ml THF mit 200mg funktionalisiertem Aerosil 16 Std. gerührt. Anschließend wird das Polymere abfiltriert, mit THF gründlich gewaschen und im Hochvakuum bei Raumtemperatur getrocknet.

c) Umsetzung mit $\text{Rh}_2(\text{CO})_4\text{Cl}_2$

200mg des funktionalisierten Polymeren werden zu einer Lösung von 100mg (0,25 mmol) $\text{Rh}_2(\text{CO})_4\text{Cl}_2$ in 20ml THF gegeben und 16 Std. bei Raumtemperatur gerührt. Das Polymere wird abfiltriert, mit THF gründlich gewaschen und im Hochvakuum bei Raumtemperatur getrocknet.

9.2.5 Hydroformylierung mit dem Produkt aus $\text{Rh}_2(\text{CO})_4\text{Cl}_2$ und
funktionalisiertem Aerosil

In einem Autoklaven werden zu 10ml (10 mmol) Hexen-(1)
150mg Katalysator gegeben und eine Stunde bei 120°C gerührt.
Dabei entsteht quantitativ Heptanal.

II Reaktionen mit optisch aktiven Liganden

1 Reaktionen mit 2,3-0-Isopropyliden-2,3-dihydroxy-1,4-diaminobutan als chiralem Liganden

1.1 Darstellung von 2,3-0-Isopropyliden-2,3-dihydroxy-1,4-diaminobutan (a):

1.1.1 2,3-0-Isopropylidenweinsäurediamid

Zu 32,7g (0,15 mol) (L)-2,3-0-Isopropylidenweinsäuredimethylester, dargestellt nach Carmack und Keller (180) in 50ml Methanol wird unter Kühlung mit einer Eis/Kochsalzmischung Ammoniak eingeleitet. Nach kurzer Zeit beginnt das Amid auszufallen. Die Zufuhr von Ammoniak wird fortgesetzt, bis die Mischung gesättigt ist. Anschließend wird bei Raumtemperatur noch einige Stunden weitergerührt. Das Amid wird dann abfiltriert und aus absolutem Äthanol umkristallisiert. Man erhält 24,3g (0,13 mmol) farblose Kristalle. Ausbeute: 86% d.Th.

1.1.2 2,3-0-Isopropyliden-2,3-dihydroxy-1,4-diaminobutan:

Unter einer Stickstoffschutzgasatmosphäre werden 18,8g (0,1 mol) 2,3-Isopropylidenweinsäurediamid portionsweise in eine Lösung von 15,2g (0,4 mmol) LiAlH_4 in 250ml absolutem Äther eingetragen und die Mischung 2 Tage rückflußgekocht. Das Reaktionsgemisch wird dann in Eis abgekühlt und durch Zugabe von 16ml H_2O , 16ml 15%iger NaOH und 48ml H_2O zersetzt. Man rührt noch 20 min kräftig weiter und saugt dann von dem körnigen Niederschlag ab. Er wird im Soxhlet 24 Std. mit Äther unter einer Stickstoffschutzgasatmosphäre extrahiert. Nach Abziehen des Äthers im Vakuum wird der Rückstand bei 1 Torr destilliert. Bei $102-103^\circ\text{C}$ geht eine farblose Flüssigkeit über. Ausbeute: 6.3g, 39 mmol, 39% d.Th.

$C_7H_{16}N_2O_2$ (Mol.-Gew. 160,2) $[\alpha]_D^{20} = -21,47^0 (c = 9,87, EtOH)$

Ber.: C 52,48 H 10,07 N 17,48

Gef.: C 52,11 H 9,96 N 17,54

1.2 Umsetzungen mit Rhodium-I-Verbindungen

1.2.1 Chlorodicarbonylrhodium(I)- μ -(2,3-O-Isopropyliden-2,3-dihydroxy-1,4-diaminobutan)-chloro-dicarbonylrhodium(I)(b)

Zu einer Lösung von 80mg (0,45mmol) (2,3-O-Isopropyliden-2,3-dihydroxy-1,4-diaminobutan) in 5ml THF wird eine Lösung von 200mg (0,51 mmol) $Rh_2(CO)_4Cl_2$ in 5ml THF gegeben und die Mischung 2 Std. bei Raumtemperatur gerührt. Durch Zugabe von Pentan wird das Produkt gefällt, der rotviolette Niederschlag noch einige Stunden in der Kühltruhe aufbewahrt, dann kalt filtriert, mit wenig Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet.

$C_{11}H_{16}Cl_2N_2O_6Rh_2$ (Mol.-Gew. 549,0)

Ber. C 24,07 H 2,94 N 5,10

Gef. C 23,33 H 2,90 N 4,88

1.2.2 Chlorocyclooctadien-(1,5)-rhodium(I)- μ -(2,3-O-Isopropyliden-2,3-dihydroxy-1,4-diaminobutan)-chlorocyclooctadien-(1,5)-rhodium(I) (c)

Zu einer Lösung von 80mg (0,5 mmol) (2,3-O-Isopropyliden-2,3-dihydroxy-1,4-diaminobutan) in 5ml THF wird eine Lösung von 250mg (0,51 mmol) $COD_2Rh_2Cl_2$ in 5ml THF gegeben und die Mischung 2 Std. bei Raumtemperatur gerührt. Durch Zugabe von Pentan wird das Produkt gefällt, der hellgelbe Niederschlag noch einige Stunden in der Kühltruhe aufbewahrt, dann kalt filtriert, mit wenig Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet.

$C_{23}H_{40}Cl_2N_2O_2Rh_2$ (Mol.-Gew. 653,5)

Ber. C 42,29 H 6,17 N 4,29

Gef. C 42,05 H 6,02 N 4,15

1.3 Katalyseversuche

1.3.1 Die Rhodium(I)-Verbindungen als Katalysatoren

a) Hydrierung von Cyclohexen

In einem Autoklaven werden zu 10ml Cyclohexen ca. 10mg der Verbindungen (b) bzw. (c) als Katalysator gegeben und die Mischung unter einem Wasserstoffdruck von 80at bei 60°C bzw. Raumtemperatur gerührt. Nach 5 Std. ist das Substrat quantitativ in Cyclohexan umgewandelt. Es wird nach dem Abfiltrieren von ausgefallenem Rhodium nmr-spektroskopisch nachgewiesen.

b) Hydrierung von Atropasäure

In einen Autoklaven werden zu einer Lösung von 2g Atropasäure in 5ml Methanol ca. 10mg (c) gegeben und die Mischung bei Raumtemperatur unter einem Druck von 80at Wasserstoff 3 Std. gerührt. Das NMR-Spektrum der filtrierten Reaktionslösung zeigt eine quantitative Hydrierung zu Hydratropasäure. Zur Bestimmung des Drehwertes wird das Methanol bei 30°C im Vakuum abdestilliert, der Rückstand mit verdünnter HCl aufgenommen und mit Äther ausgeschüttelt. Nach dem Trocknen über Natriumsulfat wird der Äther bei Raumtemperatur im Vakuum abgezogen und das zurückbleibende Öl zur Messung im Äthanol aufgenommen.

c) Hydroformylierung von α -Methylstyrol und 2,3-Dimethylbutadien-(1,3)

In einem Autoklaven werden zu 20ml α -Methylstyrol 10mg (b) gegeben und die Mischung unter einem Druck von 35at CO und 40at

H₂ bei 80°C gerührt. Nach 15 Std. zeigt das NMR-Spektrum der Lösung eine 50%-ige Umwandlung des Substrats in 3-Phenylbutyraldehyd.

Zur Drehwertmessung wird das Produkt im Vakuum (1 Torr) destilliert. Man erhält bei 45-50°C eine erste Fraktion, die zu 80% aus nicht umgesetztem α -Methylstyrol und zu 20% aus 3-Phenylbutyraldehyd besteht. Eine zweite Fraktion geht bei 90-98°C über. Sie enthält 70% Aldehyd und 30% α -Methylstyrol. Die Zusammensetzung wurde nmr-spektroskopisch bestimmt.

Zu ml 2,3-Dimethylbutadien-(1,3) und 5ml Cyclohexan werden ca. 10mg (b) gegeben und die Mischung bei 100°C unter einem Druck von 35at CO und 40at H₂ 18 Std. gerührt. Das NMR-Spektrum des Produkts zeigt keine Veränderung gegenüber dem Ausgangsgemisch.

1.3.2 Das System Co²⁺/CN⁻/(a) als Katalysator

Zu einer Lösung von 250mg (1 mmol) CoCl₂·6H₂O in 5ml Wasser wird langsam eine Lösung von 250mg (4 mmol) KCN in 5ml Wasser und eine Lösung von 320mg (2 mmol) (a) in 20ml Wasser gegeben. Anschließend wird das Substrat, 10ml einer wässrigen Lösung von 1,5g (10 mmol) Natriumatropat, zugefügt und die Mischung bei Raumtemperatur unter 1at Wasserstoff gerührt. Nach etwa 10 Std. ist die berechnete Menge Wasserstoff aufgenommen.

Das Gemisch wird mit konz. HCl angesäuert und mit Äther extrahiert. Nach dem Trocknen über Natriumsulfat wird das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert. Es bleibt ein leichtgelbes Öl zurück, das anhand seines NMR-Spektrums als Hydratropasäure identifiziert werden kann. Zur Drehwertmessung wird es in Äthanol aufgenommen.

2 Phosphinhaltige Terpenderivate als optisch aktive Liganden

2.1 Darstellung und Reaktionen von 1,2,2-Trimethyl-1,3-bis-(diphenylphosphinomethyl)cyclopentan (a)

2.1.1 Darstellung des Liganden

Zu einer Lösung von 11,3g KPPH_2 in 30ml THF wird unter Rühren und Kühlen eine Lösung von 6,4g 1,2,2-Trimethyl-1,3-bis(hydroxymethyl)-cyclopentanditosylat in 50ml THF zugetropft und die Mischung bei Raumtemperatur weitere 48 Std. gerührt. Nach Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum wird der rote ölige Rückstand in Toluol aufgenommen, die organische Phase mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und bis auf wenige ml eingeeengt. Beim Versetzen mit 50ml Pentan scheidet sich ein rotes Öl ab, das verworfen wird. Die abdekantierte Lösung wird eingeeengt und der Rückstand mehrere Stunden bei 100° am Hochvakuum getrocknet. Man erhält ein zähes, farb- und geruchloses Öl. $[\alpha]_D^{20} = +79,15^\circ$; (c = 2,792, Benzol) $\delta_{31\text{P}} = 16,61$ ppm.

$\text{C}_{34}\text{H}_{38}\text{P}_2$ (Mol.-Gew.: 508,6)

Ber. C 80,29 H 7,53

Gef. C 79,92 H 7,85.

2.1.2 Dichloroplatinkomplex von (a)

Eine Suspension von 330 mg (0.7 mmol) Bis(benzonitril)-dichloroplatin(II) in 50ml Toluol wird mit einem Überschuß des Diphosphins (a) 24 Std. bei Raumtemperatur gerührt. Der fast farblose Niederschlag wird abfiltriert, mit Toluol und Pentan ausgewaschen und getrocknet.

$\text{C}_{68}\text{H}_{76}\text{Cl}_4\text{P}_4\text{Pt}_2$ (Mol.-Gew.: 1549,3; gef. in HCCl_3 1410)

Ber. C 52,72 H 4,94

Gef. C 52,36 H 4,86

2.2 Darstellung von 1,2-Bis[(N-diphenylphosphino)(-)-nopinyl-amino]äthan (b)

a) Oxalsäuredi(-)-nopinylamid: 7.3g (0.05 mol) Oxalsäuredi-äthylester werden tropfenweise unter Kühlung mit 13.9g (-)-Nopinylamin versetzt. Beim Stehenlassen über Nacht erstarrt die Mischung zu einer festen Masse. Umkristallisieren aus Äthanol/Wasser liefert farblose Kristalle (Ausb. 90%).

b) 1,2-Bis((-)-nopinylamino)äthan: Zu einer Suspension von 6g LiAlH_4 in 250ml Äther werden 13.4g Oxalsäuredinopinylamid portionsweise zugegeben und die Mischung 60 h rückflußgekocht. Nach Hydrolyse mit 6ml H_2O , 6ml 15%-iger NaOH und 18ml H_2O wird die ätherische Phase abgetrennt und der zurückbleibende Niederschlag gründlich mit Äther ausgewaschen. Die vereinigten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen. Es bleibt ein farbloses, zähes Öl zurück, das im Hochvakuum bei 134° destilliert.

c) Eine Mischung von 6g des Rohprodukts aus b) und 6ml Et_3N in 30ml abs. Toluol wird unter Kühlung mit 7ml ClPPh_2 versetzt und 96 Std. gerührt. Nach Abfiltrieren von ausgefallenem Et_3NHCl wird das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen, das zurückbleibende Öl in Äther aufgenommen und filtriert. Aus der auf 30ml eingeeengten Lösung fallen beim Stehenlassen farblose Kristalle aus.

$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +10.69^\circ$; ($c = 2,184$, HCCl_3) $\delta_{31\text{P}} = -45,71$ ppm

$\text{C}_{44}\text{H}_{54}\text{N}_2\text{P}_2$ (Mol.-Gew. 672,9)

Ber. C 78.54 H 8.09 N 4.21

Gef. C 79.10 H 8.31 N 4.21

2.3 Darstellung von NN'-Bis(3-methylpinan-(11)-yl)-NN'-bis(di-phenylphosphino)-diaminoäthan (c)

18.9g (-)Pinan-3-carbonsäurechlorid, dargestellt aus Pinan-3-carbonsäure und SOCl_2 werden zu einer Lösung von 2.82g Äthylen-diamin in 50ml Pyridin unter Eiskühlung zugetropft. Nach Stehenlassen über Nacht wird die Mischung in Eiswasser gegeben und vorsichtig mit konz. HCl angesäuert. Der Niederschlag von N,N'-Bis-((-)-pinan-2-carbonsäure]-äthylendiamid wird abfiltriert, mit NaHCO_3 -Lösung gewaschen und aus Äthanol/Wasser umkristallisiert und wie für (b) beschrieben zu (c) umgesetzt.

$[\alpha]_D^{20} = -57.03^\circ$; (c = 1,317, Toluol/EtOH 2:3) $\delta_{31P} = -65,9$ ppm

$\text{C}_{48}\text{H}_{62}\text{N}_2\text{P}_2$ (Mol.-Gew. 729.0)

Ber. C 79.09 H 8.57 N 3.84

Gef. C 78.71 H 9.56 N 4.02

2.4 Hydrierung von a-Acetamidozimtsäure und Atropasäure

Eine Lösung von 0.03 mmol $[\text{Rh}(\text{Cycloocten})_2\text{Cl}_2]_2$ und 0.06 mmol Phosphin (a) in 3ml Toluol und 3ml EtOH wird 30 min unter 1 at H_2 gerührt. Nach Zugabe von 1.05g (5 mmol) a-Acetamidozimtsäure in 3ml EtOH und 0.7ml Et_3N wird bei Raumtemperatur und 1 at H_2 hydriert. Nach Beendigung der Wasserstoffaufnahme wird das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen und der ölige Rückstand mit Wasser extrahiert. Die wäßrige Phase wird mit HCl angesäuert. Beim Stehenlassen kristallisiert das N-Acetylphenylalanin aus.

Opt.Reinheit: 7% des N-Acetyl-(S)-phenylalanin (mit $[\alpha]_D = 46.8^\circ$ (c = 1.05 Äthanol) für das reine S-Enantiomere).

Reaktionsgeschwindigkeit 0.3 $\frac{[\text{mol}]}{[\text{mol Rh}][\text{min}]}$

Die Hydrierung von Atropasäure unter denselben Bedingungen liefert (S)-Hydratropasäure mit einer optischen Reinheit von 4% (mit $[\alpha]_D =$

76.3 ($c = 1,613$; HCCl_3) für das reine S-Enantiomere).

Die Durchführung des Experiments ohne Vorhydrierung der Katalysatorlösung liefert nach einer Induktionsphase dieselben Ausbeuten.

Ebenso wurden die Phosphine (b) und (c) umgesetzt.

2.5 Hydroformylierung von **a**-Methylstyrol

Zu 3ml **a**-Methylstyrol werden in 5ml Benzol 40mg (0.04 mmol) $\text{HRh}(\text{PPh}_3)_3\text{CO}$ und 0.4 mmol des Phosphins (a) gegeben und bei 80°C und unter 1 at eines äquimolaren Gasgemisches von CO und H_2 gerührt. Nach 72 Std. (30% Umsatz) werden Benzol und nicht umgesetztes **a**-Methylstyrol im Vakuum abgezogen und anschließend der 3-Phenylbutyraldehyd bei 1 Torr destilliert $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -0.22^\circ$; ($c = 28$; Äther).

Literaturverzeichnis

- 1) F.E.Paulik, Catal.Rev. 6,49(1972)
- 2) R.B.Merrifield, J.Amer.Chem.Soc. 85,2149(1963)
- 3) C.C.Leznoff, Chem.Soc.Rev. 3,65(1974)
- 4) C.G.Overberger und K.N.Sannes, Angew.Chem. 86,139(1974)
- 5) H.H.Weetall, Enzymology, Vol. 1(1975)
- 6) I.H.Silman und E.Katchalski, Ann.Rev.Biochem. 35,873(1966)
- 7) N.Weliky und H.H.Weetall, Immunochemistry 2,293(1965)
- 8) Chemical and Engeneering News 49,86 (15.Febr. 1971)
- 9) A.Skita und W.A.Meyer, Chem.Ber. 45,3579(1912)
- 10) J.Menassen, Platinum metals Rev. 15,142(1971)
- 11) Z.A.Michalska und D.E.Webster, Platinum metals Rev. 18,65(1974)
- 12) M.H.George und G.F.Hayes, J.Polym.Sci.Polym.Chem.Ed. 14,475
475(1976); Makromol.Chem. 177,399(1976)
 - b) C.U.Pittman,Jr. und J.C.Lai, Macromol.Synth. 3,161(1972)
 - c) V.V.Korshak, S.L.Sosin, V.P.Alekseeva und R.I.Afonina,
Vyskomol.Soedin, Ser. B. 17,779(1975); C.A. 84,44 733(1976)
 - d) C.Simonescu, T.Lixandru, I.Mazilu und L.Tataru, J.Organomet.
Chem. 113,23(1976)
- 13) a) K.Kojima, T.Goto und H.Tsuiki, Japan.Kokai 74 123017,
25.11.74; C.A. 83,35753(1975)
 - b) K.Kojima und T.Goto, Japan.Kokai 74 123018, 25.11.74;
C.A.83, 35754(1975)
 - c) T.Goto und K.Kojima, Japan.Kokai 74 123019, 25.11.74;
C.A.83,35755(1975)
- 14) M.G.Baldwin und S.F.Reed,Jr., US 3 881 969, 6.5.75,
C.A. 83,82293(1975)
- 15) O.Tanaka, Kagaku Kojo 20,61(1976), C.A.85,193134(1976)

- 16) M.Omori, M.Kurono und S.Yayima, Bull.Chem.Soc.Jpn. 48,1291(1975)
- 17) C.U.Pittman,Jr., B.Surynarayanan und Y.Sasaki, Adv.chem.Ser. 150,46(1976)
- 18) C.U.Pittman und B.Surynarayanan, J.Amer.Chem.Soc. 96,7916(1974)
- 19) C.U.Pittman,Jr., Chem.Eng.News 49,37(27.Sept.1971)
- 20) W.O.Haag und D.D.Whitehurst, Meeting of the Catalysis Society
Huston (Texas), Feb. 1971
- 21) W.O.Haag und D.D.Whitehurst, Belg.Pat. 721686, (1969)
- 22) R.L.Laszano und J.E.Germain, Bull.Soc.Chim. Fr., 1971,1869
- 23) B.P. Co., British Patent, 1 291 237, 1972
- 24) B.P. Co., British Patent, 1 295 637, 1972
- 25) B.P. Co., British Patent, 1 277 736, 1972
- 26) B.P. Co., British Patent, 1 287 566, 1972
- 27) B.P. Co., Canadian Patent 903 950, 1972
- 28) I.Tkatchenko, C.R.Hebd.Seances Acad.Sci., Ser. C, 282,229(1976)
- 29) W.Dumont, J.C.Poulin, T.P.Dang und H.B.Kagan, J.Amer.Chem.Soc. 95,8295(1973)
- 30) N.Takaishi, H.Imai, C.A.Bertelo und J.K.Stille, J.Amer.Chem. Soc. 98,5400(1976)
- 31) K.G.Allum, R.D.Hanecock, S.McKenzie und R.C.Pitkethley,
Proc. 5th Internat. Cong. Catalysis, Palm Beach, 1972
- 32) H.Niebergall, Makromol. Chem. 52,218(1962)
- 33) C.U.Pittman,Jr., B.T.Kim und W.M.Douglas, J.Org.Chem. 40,590(1975)
- 34) R.H.Grubbs, C.Gibbons, L.C.Kroll und W.D.Bonds, J.Amer.Chem. Soc. 95,2373(1973)
- 35) W.D.Bonds, C.H.Brubaker, F.S.Chanderasekavan, C.Gibbons, R.H. Grubbs und L.C.Kroll, J.Amer.Chem.Soc. 97,2128(1975)
- 36) J.E.Bercaw, R.H.Marrich, L.G.Bell und H.H.Brintzinger, J.Amer.Chem.Soc. 94,1219(1972)

- 37) a) H.G.Biedermann, W.Graf und F.Steiniger, Chem.-Ztg. 100,141 (1976) und die dort zitierte Literatur
b) G.G.Skwortsowa, F.S.Domnina, Y.N.Ivler und N.N.Chapanina, Zh. Obsch.Khim. 46,1553(1976); C.A. 85,431(1976)
c) E.Tschuchida, K.Shigehara, T.Ohkawa, Y.Kurimura, Nippon Kagaku Kaishi 1974,967; C.A. 83,79 661(1975)
- 38) H.G.Biedermann und W.Graf, Chem.-Ztg. 98,563(1974); ibid. 99, 460(1975)
- 39) L.D.Rollmann, J.Amer.Chem.Soc. 97,2132(1975)
- 40) a) J.P.Collman, C.A.Reed, J.Amer.Chem.Soc. 95,2048(1973)
b) J.P.Collman, R.R.Gagne, J.Korba und H.Ljusberg-Wahren, J.Amer.Chem.Soc. 96,6800(1974)
c) E.Tsuchida, E.Honda und E.Hasegawa, Biochem.Biophys.Acta 393,483(1975)
- 41) D.M.Adams "Metal-Ligand and Related Vibrations", E.Arnold, London, 1967
P.S.Braterman "Metal Carbonyl Spectra", Academic Press, London, 1975
- 42) F.Holsboer, pers.Mitteilung
- 43) K.Issleib und A.Tschach, Chem.Ber. 92,1118(1959)
- 44) W.Beck, R.Höfer, J.Erbe, H.Menzel, U.Nagel und G.Platzen, Z.Naturforsch. 29b,568(1974)
- 45) J.Chatt, G.J.Leigh und N.Thankarajan, J.Organomet.Chem. 29, 105(1971)
- 46) L.S.Merriwether und M.L.Fiene, J.Amer.Chem.Soc. 81,4200(1959)
- 47) G.O.Evans, C.U.Pittman,Jr., R.McMillan, R.T.Beach und P.Jones, J.Organomet.Chem. 67,295(1974)
- 48) K.Noack und M.Ruch, J.Organomet.Chem. 17,309(1969)
- 49) T.A.Magee, C.N.Mathews, T.S.Wang und J.H.Wotiz, J.Amer.Chem.Soc. 83,3200(1961)

- 50) R.Poilblanc und M.Bigorgne, Bull.Soc.Chim. France 1962,1301
- 51) F.A.Cotton und C.S.Kraihanzel, J.Amer.Chem.Soc. 84,4432(1962)
- 52) F.A.Cotton und R.V.Parish, J.Chem.Soc. 1960,1440
- 53) L.S.Meriwether und M.L.Fiene, J.Amer.Chem.Soc. 81,4200(1959)
- 54) M.L.Ziegler, H.Haas und R.K.Sheline, Chem.Ber. 98,2454(1965)
- 55) D.J.Parker und M.H.B.Stiddard, J.Chem.Soc.(A) 1966,695
- 56) O.Vohler, Chem.Ber. 91,1235(1958)
- 57) G.Cetini, O.Gambino, R.Rosetti und P.L.Stranghellini,
Inorg.Chem. 7,609(1968)
- 58) W.Strohmeier, H.Mittnacht, Angew.Chem. 74,162(1962)
- 59) M.L.H.Green und P.L.I.Nagy, J.Organomet.Chem. 1,58(1963)
- 60) W.Strohmeier und H.Hellmann, Chem.Ber. 98,1598(1965)
- 61) C.Barbeau, Canad.J.Chem. 45,2(1967)
- 62) A.J.Chalk und J.F.Harrod, Adv.Organomet.Chem. 6,119(1968)
- 63) W.Hieber und E.Lindner, Chem.Ber. 94,1417(1961)
- 64) R.Colton und I.B.Tomkins, Aust.J.Chem. 19,1519(1966)
- 65) W.Hieber, G.Faulhaber und F.Theubert, Z.anorg.Chem. 314,125(1962)
- 66) P.M.Treichel, R.L.Shubkin, K.W.Barnett und D.Reichard, Inorg.
Chem. 5,1177(1965)
- 67) J.Chatt, R.L.Pauson und L.Venanzi, Organometal.Chem., Reinhold,
N.Y.(1961)
- 68) E.N.Frankel, J.Amer.Oil Chem.Soc. 47,11(1970)
- 69) U.Nagel, Dissertation, in Vorbereitung
- 70) J.M.Frechet und C.Schuerch, J.Amer.Chem.Soc. 93,492(1971)
- 71) H.D.Murdoch und R.Henzi, J.Organomet.Chem. 5,166(1966)
- 72) J.Newman und A.R.Manning, J.Chem.Soc., Dalton Trans., 1974,2549
- 73) J.A.Connor, E.M.Jones, G.K.McEwen, M.K.Lloyd und J.A.McCleverty,
J.Chem.Soc., Dalton Trans. 1972,1246

- 74) M.Bigorgne und A.Bouquet, J.Organomet.Chem. 1,101(1963)
- 75) R.B.King und M.Saran, Inorg.Chem. 13,474(1974)
- 76) H.D.Murdoch und R.Henzi, J.Organomet.Chem. 5,166(1966)
- 77) F.A.Cotton und F.Zingales, J.Amer.Chem.Soc. 83,351(1961)
- 78) J.Newman und A.R.Manning, J.Chem.Soc., Dalton Trans., 1974,2549
- 79) S.Grant, J.Newman und A.R.Manning, J.Organomet.Chem. 96,C11(1977)
- 80) R.D.Adams und D.F.Chodosh, J.Organomet.Chem. 87,C48(1975)
- 81) a) W.Strohmeier, J.F.Guttenberger und H.Hellmann, Z.Naturforsch 19b, 353(1964)
- b) W.Strohmeier, J.F.Guttenberger und F.J.Müller, Z.Naturforsch 22b,1091(1967)
- 82) P.M.Treichel, G.E.Dirren und H.J.Much, J.Organomet.Chem. 44,339 (1972)
- 83) R.C.Taylor und W.Harrocks,Jr., Inorg.Chem. 3,584(1964)
- 84) R.D.Adams, Inorg.Chem. 15,169(1976)
- 85) Y.Yamamoto und H.Yamazaki, Inorg.Chem. 13,2147(1974)
- 86) E.Coffey, J.Inorg.Nucl.Chem. 25,179(1963)
- 87) R.V.Parish und R.G.Simms, J.Chem.Soc., Dalton Trans.1972,809
- 88) G.A.Smorjai, Angew.Chem. 89,94(1977)
- 89) J.P.Collman, L.S.Hegedus, M.P.Cooke, J.R.Norton, G.Dolcetti und D.N.Marquardt, J.Amer.Chem.Soc. 94,1789(1972)
- 90) R.J.Angelici und E.E.Siefert, Inorg.Chem. 5,1457(1966)
- 91) D.J.Dahm und R.A.Jacobson, Chem.Commun.1966,499; J.Amer.Chem. Soc. 90,5106(1968)
- 92) F.Piacenti, M.Bianchi, P.Fredini und F.Benedetti, Inorg.Chem.10 2759(1971)
- 93) J.B.Keister und J.R.Shapley, J.Organomet.Chem. 85,C29(1975)
- 94) W.G.Jackson, B.F.G.Johnson, J.W.Kelland, J.Lewis und K.T.Schorp J.Organomet.Chem. 87,C27(1975)
- 95) A.J.Daeming und S.Hayne, J.Organomet.Chem. 94,C24(1975)

- 96) K.T.Schorpp, Pers. Mitteilung
- 97) J.R.Shapley, J.B.Keister, M.P.Churchill und B.G.DeBoer, J.Amer.Chem.Soc. 97,4145(1975)
- 98) F.Piacenti, M.Bianchi, E.Benedetti und G.Sbrana, J.Inorg.Nucl. Chem. 29,1389(1967)
- 99) J.P.Candlin, K.K.Joshi und D.T.Thompson, Chem.Ind.(London), 1966,1960
- 100) F.Piacenti, M.Bianchi, P.Frediani und E.Benedetti, Inorg.Chem. 10,2759(1971)
- 101) A.J.Deeming und S.Hasso, J.Organomet.Chem. 85,C29(1975)
- 102) J.B.Keister und J.R.Shapley, J.Amer.Chem.Soc. 98,1056(1976)
- 103) D.R.Fahey, US Publ. Appl. B 316 917, 28.1.1975
- 104) a) F.Piacenti, M.Bianchi, P.Frediani und F.Benedetti, Inorg. Chem. 10,2759(1971)
- b) G.Shrana, G.Braca, F.Piacenti, G.Marzano und M.Bianchi, Chim.Ind. (Milan) 54,117(1972)
- c) H.F.Schulz und F.Bellstedt, Ind.Eng.Chem., Prod.Res. Develop. 12,176(1973)
- 105) J.Robertson und G.Webb, Proc.R.Soc. London, Ser.A 341,383(1974)
- 106) C.U.Pittman und R.F.Felis, J.Organomet.Chem. 72,389(1974);
ibid. 72,399(1974)
- 107) W.Béck, W.Hieber und H.Tengler, Chem.Ber. 84,862(1961)
- 108) T.S.Piper und G.Wilkinson, J.Inorg.Nucl.Chem. 3,104(1956)
- 109) L.Malatesta und F.Bonati, "Isocyanide Complexes of Metals", J.Wiley Ltd., London (1969)
- 110) R.B.King, Inorg.Chem. 6,25(1967)
- 111) L.Busetto und R.J.Angelici, Inorg.Chim.Acta 2,391(1968)
- 112) R.J.Angelici und D.L.Denton, Inorg.Chim.Acta 2,3(1968)
- 113) W.Hieber und F.Stanner, Chem.Ber. 102,2934(1969)

- 114) M.Bigorgne und A.Zelwer, Bull.Soc.Chim.France 1960,1986
- 115) D.S.Payne und A.P.Walker, J.Chem.Soc., C, 1966,498
- 116) P.Uguliatti, G.Deganello, U.Belluco, Inorg.Chim.Acta 9,203(1972)
- 117) J.Gallay, D.DeMontazon, P.Poilblanc, J.Organomet.Chem. 38,
179(1972)
- 118) L.D.Rollmann, Inorg.Chim.Acta 6,137(1972)
- 119) H.E.Radunz, Chem.-Ztg. 97,592(1973)
- 120) S.Akabori, S.Sakurai, Y.Izumi und Y.Fuji, Nature 178,323(1956)
- 121) Y.Izumi, Angew.Chem. 83,956(1971)
- 122) W.S.Knowles und M.J.Sabacky, Chem.Comm. 1968,1445
- 123) L.Horner, H.Büthe und H.Siegel, Tetrahedron Lett. 1968, 4023
- 124) B.Bogdanovic, Angew.Chem. 85,1013(1973) und die darin zitierte
Literatur
- 125) N.Langlois, T.P.Dang und H.B.Kagan, Tetrahedron Lett. 1973,
4865
- 126) P.Corriu und J.J.E.Moreau, J.Organometal.Chem. 85,19(1975)
- 127) I.Ojimura, T.Kogure und Y.Hagai, Tetrahedron Lett. 1974,1889;
I.Ojimura, T.Kogure, S.Horriu und T.Sato, J.Organomet.Chem.
83,122(1976)
- 128) T.Hayashi, K.Yamamoto und M.Kumada, Tetrahedron Lett. 1974,331
ibid. 1974,4405; ibid. 1975, 3; J.Organomet.Chem. 112,253(1976)
ibid. 113, 127(1976); K.Yamamoto, T.Hayashi, M.Zembashi und
M.Kumada, J.Organomet.Chem. 118,161(1976)
- 129) Y.Ohgo, S.Takeuchi und J.Yoshimura, Bull.Chem.Soc.Jpn. 44,583
(1971); Y.Ohgo, Y.Natori, S.Takeuchi und Y.Yoshimura, Chem.Let
1974,1327
- 130) R.W.Waldron und J.H.Weber, Inorg.Chim.Acta 18,L3(1976)
- 131) H.Fujikoshi, R.Nakajama und T.Hara, Bull.Chem.Soc.Jpn.,
49,823(1976)

- 132) Y.Ohgo, K.Kobayashi, S.Takeuchi und Y.Yoshimura, Bull.Chem. Soc. Jpn. 45,933(1972)
- 133) P.Abley und F.J.McQuillin, J.Chem.Soc., C, 1971,844
- 134) H.B.Kagan, N.Langlois und P.T.Dang, J.Organomet.Chem. 90, 353(1975)
- 135) A.Levi, G.Modena und G.Scorrano, J.Chem.Soc., Chem.Comm., 1975,6
- 136) C.Botteghi, M.Bianchi, E.Benedetti und U.Matteoli, Chimia 29,256(1975)
- 137) P.Bonvicini, A.Levi, G.Modena und G.Scorrano, J.Chem.Soc., Chem.Comm., 1972,1188
- 138) M.Tanaka, Y.Watanabe, T.Mitsudo, H.Iwane und Y.Takegami, Chem.Lett. 1973,239
- 139) A.J.Solodar, Ger. Offen. 2 306 222, 23.8.73; C.A. 79,146 179 (1973); US 3 968 174, 6.7.76; C.A. 85, 123 336(1976)
- 140) B.Heil, S.Toros, S.Vastag und L.Marko, J.Organomet.Chem. 94,C47(1975)
- 141) W.S.Knowles, M.J.Sabacky und B.D.Vineyard, Adv.Chem.Ser. 132,274(1974)
- 142) W.S.Knowles, M.J.Sabacky und B.D.Vineyard, J.Amer.Chem.Soc. 97,2567(1975)
- 143) L.Horner, DFG-Kolloquium "Homogen Katalyse mit metallorganischen Verbindungen", München 1977
- 144) T.P.Dang und H.B.Kagan, J.Chem.Soc., Chem.Comm. 1971,481
- 145) T.P.Dang, J.C.Poulin und H.B.Kagan, J.Organomet.Chem. 91, 105(1975)
- 146) K.Achiwa, J.Amer.Chem.Soc. 98,8265(1976)
- 147) M.Tanaka und I.Ogata, J.Chem.Soc., Chem.Comm. 1975,735
- 148) M.Fiorini, G.M.Giongo, F.Marcati und W.Marconi, J.Mol.Catal.1, 451(1976)

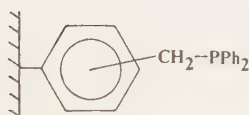
- 149) T.Hayashi, T.Mise, S.Mitachi, K.Yamamoto und M.Kumada,
Tetrahedron Lett. 1976,1133
- 150) L.Horner und H.Siegel, Phosphorus 1,209(1972)
- 151) J.D.Morrison, R.E.Burnenett, A.M.Aguiar, C.J.Morrison und
C.Phillips, J.Amer.Chem.Soc. 93,130(1971)
- 152) H.B.Kagan, Pure Appl.Chem. 43,401(1975)
- 153) G.Gelbard, H.B.Kagan und R.Stern, Tetrahedron 32,233(1976)
- 154) R.Glaser, S.Geresh und J.Blumenfeld, J.Organomet.Chem. 112,
355(1976)
- 155) R.Glaser, Tetrahedron Lett. 1975,2127
- 156) B.R.James, D.K.W.Wang und R.F.Voigt, J.Chem.Soc., Chem.Comm.,
1975,574
- 157) R.Glaser und B.Vainas, J.Organomet.Chem. 121,249(1976)
- 158) S.Brunie, J.Mazan, N.Langlois und H.B.Kagan, J.Organomet.Chem.
114,325(1976)
- 159) D.Sinou und H.B.Kagan, J.Organomet.Chem. 114,325(1976)
- 160) T.P.Dang, J.C.Poulin und H.B.Kagan, J.Organomet.Chem. 91,
105(1975)
- 161) A.P.Stoll und R.Suess, Helv.Chim.Acta 57,2487(1974)
- 162) W.R.Cullen, A.Fenster und B.R.James, Inorg.Nucl.Chem.Lett.10
167(1974)
- 163) P.Pino, G.Consiglio, C.Botteghi und C.Salomon, Adv.Chem.Ser.
132,295(1974) und die darin zitierte Literatur
- 164) M.Tanaka, Y.Ikeda und I.Ogata, Chem.Lett.1975,1115
- 165) M.Tanaka, Y.Watanabe, T.Mitsudo und Y.Takegami, Bull.Chem.Soc.
Jpn. 47,1698(1974)
- 166) G.Consiglio und P.Pino, Helv.Chim.Acta 59,642(1976)
- 167) C.Botteghi, Gazz.Chim.Ital.105,233(1975)
- 168) A.Stefani, D.Tatone und P.Pino, Helv.Chim.Acta 59,1639(1976)

- 169) W.Hieber und G.Bader, Z.anorg.allg.Chem. 190,193(1930)
- 170) C.S.Kraihanzel und F.A.Cotton, Inorg.Chem. 2,533(1963)
- 171) G.W.A.Fowles und D.K.Jenkins, Inorg.Chem. 3,257(1964)
- 172) L.D.Rollmann, Inorg.Chim.Acta 6,137(1972)
- 173) H.Carmack und C.J.Keller, J.Org.Chem. 33,2171(1968)
- 174) W.Beck und H.Menzel, J.Organomet.Chem., im Druck
- 175) F.Dallacker, I.Alroggen, H.Krings, B.Laurs und M.Lipp,
Liebigs Ann.Chem. 647,23(1961)
- 176) E.Katchalski, Methods in Enzymology, Bd.III, S.540
- 177) W.Hieber und H.Schulten, Z.anorg.allg.Chem. 232,29(1937)
- 178) W.Hieber und G.Wagner, Liebigs Ann.Chem. 618,23(1957)
- 179) T.S.Piper und G.Wilkinson, J.Inorg.Nucl.Chem. 3,104(1956)
- 180) L.Pasteur, Ann.Chim.Phys. [3],24,442(1848)

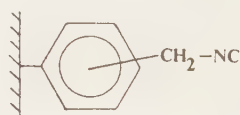
Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit werden Darstellung und katalytische Eigenschaften von Übergangsmetallkomplexen mit polymeren und optisch aktiven Liganden beschrieben.

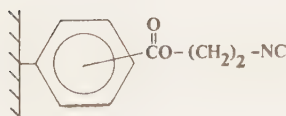
Als polymere Liganden werden die von einem chlormethylierten, mit 2 % Divinylbenzol vernetzten Polystyrol (Merrifield-Harz) abgeleiteten Verbindungen 1-8, die aus Aerosil erhaltenen Verbindungen 9 und 10 sowie Poly-L-Lysin verwendet. Die Liganden 2, 3, 5 und 7-10 werden erstmals dargestellt.



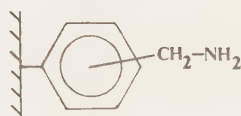
1



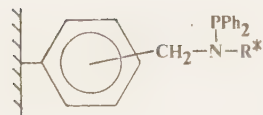
2



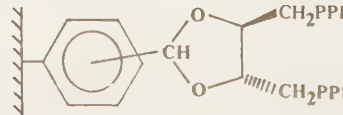
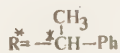
3



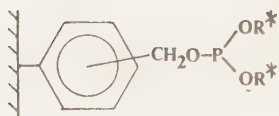
4



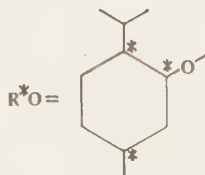
5

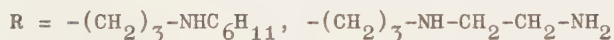
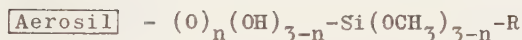
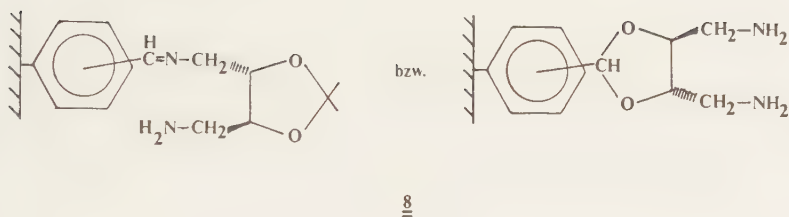


6



7





9

10

Durch Reaktion mit den funktionellen Gruppen der Polymeren lassen sich binäre Metallcarbonyle, Metallcarbonylhydride, -halogenide, -aromaten und -clusterkomplexe an die polymeren Träger binden. Dabei können sowohl eine als auch zwei der funktionellen Gruppen an ein Metallatom koordinieren. Die entstandenen Verbindungen werden ir-spektroskopisch charakterisiert.

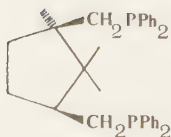
Durch Reaktion von Carbonylmetallat-Anionen wie z.B. $Mn(CO)_5^-$ mit den Benzylchloridgruppen des Merrifield-Harzes lassen sich Metallcarbonyle über die Metall-Alkylbindung an das Polymere binden. Die Alkylierung von Cyanokomplexen wie z.B. $K[(h^5-C_5H_5)Fe(CO)(CN)_2]$ führt zu heterogenisierten Isonitrilen; die Umsetzung kationischer Carbonylverbindungen wie $[(h^5-C_5H_5)Fe(CO)_3]^+$ mit dem 'polymeren Benzylamin' 7 liefert polymer gebundene Carboxamidokomplexe.

Die Reaktionsprodukte aus $Rh_2(CO)_4Cl_2$ und 2, aus $H_4Ru_4(CO)_{12}$, $H_2Os_3(CO)_{10}$ sowie $Ru_3(CO)_{12}$ und 1 katalysieren die Hydrierung von C=C-Doppelbindungen, die beiden letztgenannten zersetzen sich jedoch bei den dabei anzuwendenden, drastischen Bedingungen. Die aus

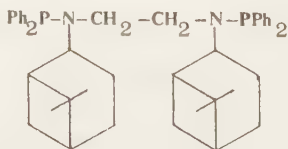
der Umsetzung von HCo(CO)_4 mit 1 und $\text{Rh}_2(\text{CO})_4\text{Cl}_2$ mit 2 erhaltenen Verbindungen können zur Hydroformylierung verwendet werden. Dabei wird die Isonitrilgruppe der Rhodiumverbindung zur Methylamino-gruppe reduziert.

Die Reaktionsprodukte der Polymeren 5 und 8, die chirale funktionelle Gruppen besitzen, sowie von Poly-L-Lysin mit $\text{Rh}_2(\text{CO})_4\text{Cl}_2$ katalysieren die Hydrierung von C=C-Doppelbindungen. Sie sind auch bei der Hydroformylierung katalytisch aktiv. Bei der Verwendung prochiraler Verbindungen als Substrate wird jedoch keine optische Induktion beobachtet. Die Produkte der Umsetzungen von 6 und 7 mit $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ zeigen bei der Hydroformylierung keine katalytische Aktivität.

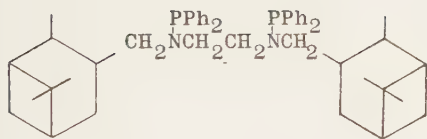
Die optisch aktiven zweizähnigen Phosphine 11-13, sowie das Diamin 14 werden, ausgehend von (+)-Camphersäure, (-)-Nopinylamin, (-)-Pinan-3-carbonsäure, bzw. von L-Weinsäure dargestellt. Der Rhodium-I-Komplex von 11 mit $[\text{Rh}(\text{Cycloocten})_2\text{Cl}]_2$ katalysiert die asymmetrische Hydrierung von Atropa- und α -Acetamidozimtsäure mit optischer Reinheit von 4 bzw. 7%. Eine optische Induktion wird auch bei der Hydroformylierung von α -Methylstyrol mit einem aus $\text{HRh}(\text{PPh}_3)_3\text{CO}$ und 11 in situ hergestellten Katalysator beobachtet. Mit 12, 13 und 14 als Liganden werden nur die Racemate erhalten, ebenso mit 14 als optisch aktiver Komponente in dem Katalysatorsystem $\text{Co}^{2+}/\text{CN}^-/\text{Amin}$.



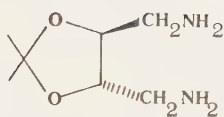
11



12



13



14

Lebenslauf

Hartmut Menzel, geb. am 23.8.1947

Geburtsort München

Eltern Hermann Menzel
Klara Menzel, geb. Gersch

Ausbildung 1952-1957 Volksschule München
1957-1966 Luitpold-Gymnasium München
Okt. 1966-März 1968 Wehrdienst
Mai 1968 Studium der Chemie an der Universität
München
März 1970 Diplomchemikervorprüfung
Juli 1972 Diplomchemikerhauptprüfung
April 1973 Abschluß der Diplomarbeit
bei Prof.Dr.W.Beck
ab Mai 1973 Doktorarbeit am Institut für
Anorg.Chemie der Universität
München bei Prof.Dr.W.Beck
ab Juli 1973 wissenschaftlicher Angestellter

